

**KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN
DER DIELS-ALDER-REAKTION**

Hubert Wiest

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER DIELS-ALDER REAKTION

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

HUBERT WIEST

aus

Pullach

Mai 1963



Berichterstatter: Professor Dr. R. HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 7. 63

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von November 1960 bis März 1963 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Dr. J. S a u e r

danke ich aufrichtig für die vielen wertvollen Anregungen und für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

Herrn Prof. Dr. R. H u i s g e n schulde ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit besonderen Dank.

Den Angestellten des physikalischen Labors danke ich für die Aufnahme von Spektren und Molgewichten sowie Herrn H.Schulz und Herrn G.Wandinger für die Ausführung der Mikroanalysen.

Inhaltsverzeichnis

<u>A. Theoretischer Teil</u>	Seite
<u>I. Einleitung und Problemstellung</u>	1
<u>II. Methodik der kinetischen Messungen</u>	2
<u>III. Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber</u>	
<u>Cyclopentadien</u>	4
1) Kinetische Befunde.....	4
2) Zur Struktur der Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens.....	7
3) Diskussion der kinetischen Befunde.....	13
a) Elektronische Substituenteneinflüsse.....	13
b) Sterische und elektromische Substituenten- einflüsse.....	17
α) Additionsgeschwindigkeit cis-trans- isomerer Dienophile.....	17
β) GG-Dreifachbindungsdienophile.....	21
c) Aktivierungsparameter.....	22
<u>IV. Reaktivität des 1,3-Cyclohexadiens gegenüber</u>	
<u>Maleinsäureanhydrid</u>	23
<u>V. Diels-Alder Reaktionen mit " inversem "</u>	
<u>Elektronenbedarf</u>	24
1) Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber Hexachlorcyclopentadien.....	25
a) Diskussion der kinetischen Ergebnisse.....	26
b) Zur Struktur der Addukte des Hexachlor- cyclopentadiens.....	29
c) Zusammenfassung der Ergebnisse.....	30
2) Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber 5,5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien.....	30
a) Diskussion der Ergebnisse.....	31
b) Zur Struktur der Addukte.....	32
3) Übersicht über weitere Diels-Alder Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.....	33
<u>VI. Die Lösungsmittelabhängigkeit von Diels-Alder</u>	
<u>Reaktionen</u>	35

1) Kinetische Daten für Diels-Alder Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln.....	35
2) Diskussion der Ergebnisse.....	36
<u>VII. Zum Mechanismus der Diels-Alder Reaktion.....</u>	41
Zusammenfassung.....	44
 <u>B. Experimenteller Teil</u>	
I. Reinigung der verwendeten Lösungsmittel.....	45
II. Darstellung und Reinigung der verwendeten Diene	47
III. Darstellung und Reinigung der verwendeten Dienophile.....	49
IV. Darstellung der Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens.....	51
V. Addukt aus Cyclohexadien-(1.3) und Malein- säureanhydrid.....	62
VI. Darstellung der Diels-Alder Addukte des Hexachlorcyclopentadiens.....	62
VII. Darstellung der Addukte des 5.5-Dimethoxytetra- chlorcyclopentadiens.....	65
VIII. Darstellung des Addukts aus 9.10 Dimethyl- anthracen und Fumarsäuredinitril in verschie- denen Lösungsmitteln.....	68
IX. Ausführung der kinetischen Messungen.....	69
1) Auswertung der Geschwindigkeitsmessungen — Ableitung der Geschwindigkeitskonstanten.....	70
2) Die praktische Durchführung der Geschwindig- keitsmessungen.....	72
3) Bestimmung der Aktivierungsparameter aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- konstanten.....	80
4) Aufführung der gemessenen Kinetiken.....	82
Literaturverzeichnis.....	97

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung und Problemstellung

Ende der zwanziger Jahre erkannten O.DIELS und K.ALDER ¹⁾ in der Cycloaddition substituierter Olefine an konjugierte Diene ein neues, allgemeingültiges Syntheseprinzip. Dem Schema $4 + 2 = 6$

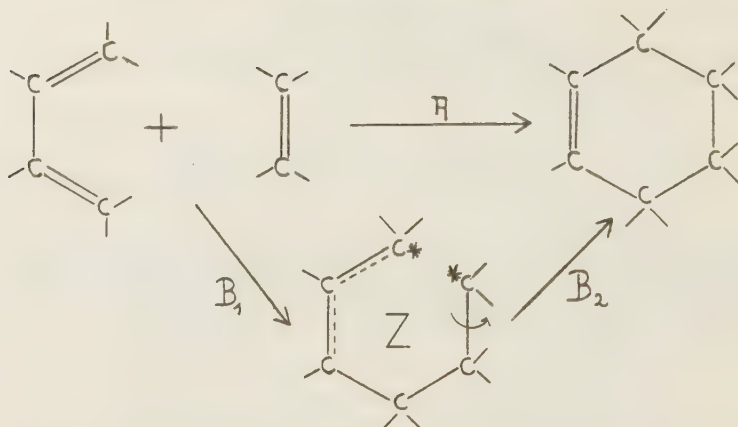


folgend, entstehen bei der Diels-Alder Reaktion sechsgliedrige Ringe; die Verwendung cyclischer Diene macht bicyclische Verbindungen leicht zugänglich. Neben dem präparativen Anwendungsbereich schenkte man den mechanistischen Details der Reaktion bereits frühzeitig großes Interesse ²⁾. Wurde auch die Reaktionsordnung der Diels-Alder Addition und die Stereochemie der Addukte geklärt, so blieb man über die Triebkräfte und den genauen Ablauf der Reaktion letztlich im Unklaren. Die Diskussion über den Mechanismus wurde jüngst durch neue Befunde wieder belebt ^{3,4,5)}.

Die Schließung der beiden Bindungen zwischen dem Dien und der olefinischen Komponente, dem Dienophil, kann in einer Mehrzentrenreaktion, Weg A in nachstehender Abbildung, gleichzeitig erfolgen. Die Aktivierungsenergie wird dabei ähnlich wie in einer S_N2 -Reaktion in einem Energiehub aufgebracht. Stereochemisch bedingt der Mehrzentrenprozeß eine strenge cis-Addition, wie man sie bei der Diels-Alder Reaktion auch findet. Die gleichzeitige Bindungsschließung kann jedoch prozentual unterschiedlich ablaufen; hierbei treten im Übergangszustand Partialladungen auf.

Erfolgt die Addition in zwei getrennten Folgereaktionen über eine

Zwischenstufe Z , Weg B im Formelschema, so resultiert ein der



S_N1 -Reaktion analoges Energieprofil. Der Angriff des Dienophils kann ionisch oder radikalisch stattfinden, wodurch die Zwischenstufe den Charakter eines Zwitterions oder eines Biradikals erhält. Eine Zwischenstufe läßt eine freie Drehbarkeit um die CC-Achse des Dienophils und damit die Aufhebung der strengen cis-Addition erwarten.

Kinetische Messungen mit systematischer Substituentenvariation und Untersuchungen des Lösungsmiteleinflusses bieten häufig gute Kriterien zur Beschreibung des Energieprofils einer Reaktion. Darüber hinaus ermöglichen erst quantitative kinetische Daten wertvolle Voraussagen bezüglich der Reaktionsbedingungen beim präparativen Arbeiten. Im Zusammenhang mit einer systematischen Studie der Kinetik der Diels-Alder Reaktion wurde mir daher die Aufgabe gestellt, die Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber einigen Dienen sowie die Lösungsmittelabhängigkeit der Dienadditionen genauer zu untersuchen.

II. Methodik der kinetischen Messungen

Der meist quantitative, von konkurrierenden Nebenreaktionen freie Ablauf der Diels-Alder Reaktionen eignet sich vorzüglich für ein

kinetisches Studium. In wasserfreiem Dioxan, das ausgezeichnete Lösungseigenschaften aufweist, konnte eine große Zahl von Dienadditionen kinetisch vermessen werden. Dioxan besitzt außerdem im UV-Bereich des Spektrums bis herab zu 210 m μ gute Lichtdurchlässigkeit, eignete sich also für eine spektroskopische Untersuchung der Reaktion.

Die UV-Spektroskopie ermöglichte bei fast allen Kinetiken eine einfache Konzentrationsbestimmung der Komponenten im Reaktionsgemisch. Diene und Dienophile besitzen zwischen 200 und 400 m μ charakteristische Absorptionsbanden, die eine exakte spektrophotometrische Konzentrationsbestimmung der Reaktionspartner erlauben. Rasche Additionen ließen sich noch in 10^{-3} bis 10^{-4} molarer Lösung in thermostatisierten Küvetten verfolgen, langsame wurden in höherer Konzentration durchgeführt; hier wurde die Reaktion durch Verdünnen von Proben auf die UV-Meßkonzentration gestoppt. Bei Temperaturen oberhalb 40° bediente man sich der Ampullentechnik. Die UV-spektrophotometrische Konzentrationsbestimmung erlaubte so, Reaktionen, die sich um viele Zehnerpotenzen in der Geschwindigkeit unterscheiden, zu vermessen.

Immer dann, wenn die spektrophotometrische Methode infolge der ungünstigen Lage der Meßbanden versagte und die Reaktion nicht zu schnell war, bot die Dilatometrie eine willkommene Ergänzung.⁶⁾ Umsetzungen, bei denen wie bei der Diels-Alder Reaktion die Moleküllzahl abnimmt, verlaufen auch in Lösung unter Volumenkontraktion. Die Volumenabnahme wird am Absinken des Flüssigkeitsmeniskus in der Präzisionskapillare des Dilatometers verfolgt; das Dilatometer muß dabei auf $\pm 0.003^\circ$ thermostatisiert werden. Mit Hilfe der Dilatometrie lassen sich nur Reaktionen erster oder pseudoerster Ordnung messen; auch ist die dilatometrische Methode in der Konzentrationsvariation begrenzt.

Die Reproduzierbarkeit der k_2 -Werte in Parallelkinetiken war im allgemeinen, auch bei Veränderung der Anfangskonzentrationen, besser als $\pm 2-3\%$. Größere Differenzen wurden nur selten beobachtet. Auch die Streuung der einzelnen Meßpunkte innerhalb einer Kinetik überstieg nur in ungünstigen Fällen $\pm 3\%$. Die in Kontrollversuchen mittels der UV-Spektroskopie und der Dilatometrie erhaltenen k_2 -Werte stimmten innerhalb $\pm 3\%$ überein.

Bei Konzentrationsvariation bis 1 : 40 zeigte sich keine Abweichung von der auch von anderen Autoren bereits erkannten 2. Reaktionsordnung.

III. Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber Cyclopentadien

1. Kinetische Befunde.

Cyclopentadien bot sich als reaktivstes bekanntes Dien für die kinetische Untersuchung der Dienophilaktivität an; die Additionen verliefen meist schon bei Zimmertemperatur genügend rasch. Die große Reaktivität wird sicherlich durch den ebenen Bau der Molekel und die cisoiden Anordnung der Doppelbindungen bedingt. Vermutlich hat auch die hohe Winkelspannung, es befinden sich vier sp^2 -Zentren in einem Fünfring, reaktionsfördernden Einfluß.

Cyclopentadien besitzt bei $242.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3250$, in Dioxan) eine breite, für die spektrophotometrische Verfolgung der Dienaddition günstige Absorptionsbande. Die konkurrierende Cyclopentadiendimerisierung kompliziert allerdings die Auswertung der kinetischen Meßdaten von ähnlich langsamen Dienadditionen und macht die Untersuchung von wesentlich langsameren Dienophilen als Cyclopentadien unmöglich. Auch ist die Untersuchung unsymmetrisch substituierter Dienophile wegen der hierbei auftretenden endo-exo-Isomerengemische nicht ideal.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über das vorhandene kinetische Material. Einige Reaktionen, die nur bei 40°C vermessen wurden, sind nicht in die Tabelle aufgenommen. Die Reaktionen Nr. 10, 14, 21, 22 u. 23 (s. S. 8) führen zu Stereoisomerengemischen. Ihre aufgeführten k_2 -Werte sind nicht bezüglich der endo-exo-Isomeren aufgeteilt.

Zu Tabelle 1

1) In $(1/\text{Mol} \cdot \text{Sek.})$ 2) In (kcal/Mol) 3) In Methylenchlorid
als Lösungsmittel 4) Die k_2 -Werte sind nicht bezüglich auf-
tretender endo-exo-Isomerengemische korrigiert. 5) Die Werte
sind nicht bezüglich der konkurrierenden Cyclopentadiendimeri-
sierung korrigiert.

Tab.1 Umsetzung verschiedener Dienophile mit Cyclopentadien
in Dioxan bei 20.0°.

Nr.	Dienophil	$10^{6 \cdot k_2^{(1)}}$	$E_A^{(2)}$	$\log A$	$\Delta H^{(2)}$	$\Delta S^\ddagger$
1	Tetracyanäthylen	~ 430 000 000	-	-	-	-
2	Fumarsäuredichlorid	~ 5 000 000	-	-	-	-
3	Tricyanäthylen	~ 4 800 000	-	-	-	-
4	2.2-Dichlortetra- fluorcyclobutanon ³⁾	~ 1 300 000	-	-	-	-
5	1.1-Dicyanäthylen	455 000	-	-	-	-
6	trans-Dibenzolsul- fonyläthylen	115 000	8.42	5.34	7.8	-36
7	N-Phenylmaleinimid	70 500	8.06	4.86	7.5	-38
8	Maleinsäureanhydrid	55 600	8.93	5.40	8.3	-36
9	N-Methylmaleinimid	39 500	9.35	5.57	8.6	-35
10	trans-Benzoyl-benzol- sulfonyläthylen ⁴⁾	27 500	8.83	5.03	8.3	-37
11	trans-Dibenzoyläthylen	13 600	9.42	5.16	8.9	-37
12	para-Benzochinon	8 970	9.80	5.26	9.1	-37
13	cis-Dibenzolsulfonyl- äthylen	1 940	11.1	5.54	10.8	-34
14	Maleinsäuredinitril ⁴⁾	910	11.4	5.42	10.8	-35
15	Fumarsäuredinitril	806	12.6	6.29	11.6	-33
16	Fumarsäuredimethylester	742	11.7	5.62	11.2	-35
17	Dibenzoylacetylen	690	-	-	-	-
18	Acetylendicarbonsäure- dimethylester	313	13.8	6.82	13.2	-29
19	Cyclopenten-2-dion-1.3	177	13.	6.0	12.7	-30
20	cis-Dibenzoyläthylen	66.6	12.3	4.99	11.5	-38
21	Acrylsäuremethylester ⁴⁾	11.8	14.9	6.16	14.3	-32
22	Acrylnitril ⁴⁾	10.4	-	-	-	-
23	Maleinsäuredimethyl- ester ^{4,5)}	6.28	14.6	5.72	14.1	-34
24	Cyclopentadien	0.94	17.3	6.85	16.6	-29

Bei Betrachtung der Dienophilaktivitätsreihe sind folgende Besonderheiten bemerkenswert:

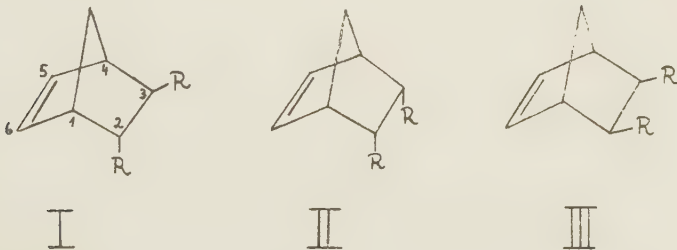
- 1) Die Reaktivitätsunterschiede der einzelnen Dienophile umspannen einen Faktor von etwa 400 Millionen in den RG-Konstanten, das sind größere Unterschiede als man sie von den präparativen Befunden her erwarten möchte. Maleinsäureanhydrid, das klassische Dienophil, nimmt etwa einen Mittelplatz zwischen der Rekordkomponente Tetracyanäthylen und Cyclopentadien ein.
- 2) Jede Substitution des Olefins mit elektronenanziehenden Substituenten beschleunigt die Addition, eine solche mit elektronenliefernden verlangsamt sie. Die RG-Konstanten des N-Phenylmaleinimids und des N-Methylmaleinimids zeigen diesen Effekt auch noch bei größerer Entfernung des Substituenten von der Dienophildoppelbindung (Nr.7 u. 9 d.Tab.1); auch cis-Ditosyläthylen reagiert etwas langsamer als cis-Dibenzolsulfonyläthylen (Nr.13 u. 13a d.Tab.21). Eine Häufung aktivierender Gruppen am Dienophil führt, wenn nicht dadurch sterisch ungünstigere Dienophile entstehen, zu einer Reaktivitätssteigerung (s.Tab.3).
- 3) Von cis-trans-isomeren Dienophilenpaaren reagiert bei der Diels-Alder Reaktion das trans-Isomere meist rascher (s.Tab.5 S.19)
- 4) Dienophile mit Doppelbindung sind reaktiver als die entsprechenden Verbindungen mit Dreifachbindung: Trans-Dibenzoyläthylen und Fumarsäuredimethylester addieren sich rascher an Cyclopentadien als Dibenzoylacetylen und Acetylendicarbonsäuredimethylester. Beim 9.10-Dimethylantracen findet man das gleiche Ergebnis ⁷⁾.
- 5) Von den Aktivierungsparametern weisen die Häufigkeitsfaktoren nach Arrhenius, deren Logarithmen unabhängig von der Größe der Geschwindigkeitskonstanten um den Mittelwert von 5.6 ± 0.6 schwanken bzw. die negativen Aktivierungsentropien ΔS^* (- 29 - 38 Einheiten) eine beachtliche Konstanz auf. Die Verschiedenheiten in der Reaktivität werden also vorwiegend durch Unterschiede in den recht niederen Aktivierungsenergien (8.4 bis 17.3 kcal) bzw. Aktivierungsenthalpien (7.8 bis 16.6 kcal) hervorgerufen.

2) Zur Struktur der Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens.

Die kinetische Untersuchung einer Reaktion erlaubt nur dann schlüssige Aussagen, wenn ihr Ablauf hinsichtlich Ausbeute und Konstitution der Reaktionsprodukte durch präparatives Arbeiten geklärt wurde. Deshalb waren, parallel zu den kinetischen, präparative Untersuchungen unerlässlich. Die Reaktionsbedingungen der präparativen Umsetzungen wurden denen der kinetischen möglichst ähnlich gewählt.

Elementaranalyse und osmometrische Molekulargewichtsbestimmung bewiesen für alle Cyclopentadienaddukte eine 1:1 Zusammensetzung aus Dien und Dienophil. Bei der Anlagerung des Dienophils an die 1.4-Positionen des Cyclopentadiens resultiert das gespannte Bicyclo-(2.2.1)-hepten-Gerüst, das sich bereits durch spektrale Daten (Verschwinden der Dien-Konjugationsbanden im UV-Bereich, Linienreichtum des Infrarotspektrums im Gebiet der Gerüstschrwingungen sowie charakteristische Lage der Protonensignale des Kernresonanzspektrums) sicher nachweisen läßt. Als chemisches Indiz sind die Additionen an die gespannte Doppelbindung⁸⁾ charakteristisch. Die Struktur der meisten untersuchten Diels-Alder Addukte ist bereits in der Literatur beschrieben; in einigen Fällen ließen sich jedoch zusätzliche Strukturisomere isolieren.

Das Bicyclo-(2.2.1)-hepten besitzt infolge seines starren Baues die Möglichkeit der cis-trans- und der endo-exo-Isomerie. Die Anlagerung symmetrisch disubstituierter Olefine ($RCH=CHR$) bietet drei Isomeriemöglichkeiten für die Anordnung der Substituenten; diese können trans-, cis-endo- oder cis-exo-ständig am Bicycloheptenskelett angeordnet sein.



Die Zahl der Produkte wird aber durch die auch bei 1.3-dipolaren

Additionen aufgefundene cis-Addition⁹⁾ beschränkt. Man erhält z.B. mit Fumarsäuredinitril nur I ($R = CN$), mit Maleinsäuredinitril nur II bzw. III ($R = CN$). Bei den Additionen an Cyclopentadien konnte bisher keine Abweichung vom cis-Prinzip festgestellt werden.

Für die Cyclopentadienaddukte mit offenkettigen cis-1.2-disubstituierten Olefinen nahm man in der Literatur¹⁰⁾ vielfach in Analogie zu den Addukten mit cyclischen Dienophilen, wie Maleinsäureanhydrid, eine strenge endo-Orientierung der Substituenten an (Formel II). Diese stereoselektive endo-Addition, die für das Maleinsäureanhydridaddukt erst kürzlich erneut durch titrimetrische Jodlactonisierung¹¹⁾ bewiesen wurde, ist aber für offenkettige cis-Dienophile nur beschränkt gültig. Bei der Reaktion von Maleinsäuredinitril mit Cyclopentadien ohne Lösungsmittel bei Temperaturen unterhalb 40° wird nur die Bildung von II ($R = CN$) mit Schmp. $155-156^{\circ}$, in 94 prozentiger Ausbeute berichtet; die konfigurate Zuordnung ist eindeutig¹²⁾.

Die Nacharbeitung in Dioxan als Lösungsmittel bei Raumtemperatur führte aber zu einem Gemisch zweier 1:1 Additionsverbindungen mit Schmp. $155-156.5^{\circ}$ und $108-110^{\circ}$ *, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnten. Aus der Ähnlichkeit der UV- und IR-Spektren und der Tatsache, daß das niederschmelzende Isomere sowohl mit dem hochschmelzenden Isomeren als auch mit dem Diels-Alder Addukt des Fumardinitrils an Cyclopentadien eine Schmelzpunktsdepression gab, kann man dem Isomeren mit Schmp. $108-110^{\circ}$ die exo-Struktur III ($R = CN$) zuschreiben. Ein Vergleich des Kernresonanzspektrums des tiefschmelzenden 1:1 Addukts des Maleinsäuredinitrils mit den Spektren der beiden anderen Isomeren und einer großen Anzahl strukturell geklärter Cyclopentadienaddukte bestätigte dies (s. Tab. 2). Eine quantitative IR-Analyse des Rohproduktes aus Maleinsäuredinitril und Cyclopentadien mit Hilfe der Preßlingstechnik ergab ein Verhältnis der Isomeren im Gemisch von II : III = 74:26. Dies steht mit der durch Integration entsprechender Protonensignale des Kernresonanzspektrums des Rohaddukts erhaltenen Zusammensetzung von II : III = 79 : 21 in befriedigender Übereinstimmung. Im Kernresonanzspektrum des Rohaddukts ließ sich die Zusammensetzung sowohl aus dem Intensitätsverhältnis der Vinyl-H-Signale als auch dem der endo- und exo-

*) Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Wasserstoffsignale errechnen.

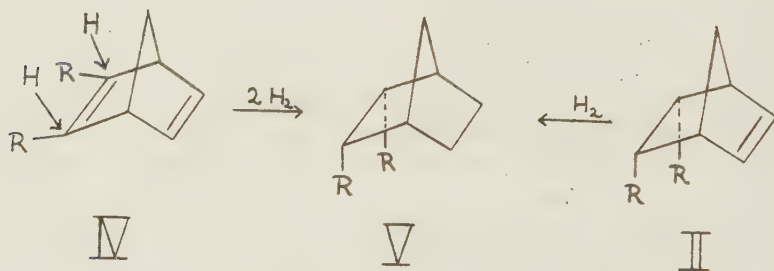
Auch bei der Umsetzung von Maleinsäuredimethylester¹³⁾ mit Cyclopentadien konnte man im Reaktionsprodukt ein endo-exo-Isomeren-gemisch entdecken. Die reinen Isomeren II u. III ($R = \text{COOCH}_3$) waren aus dem endo- und exo-Bicyclo-(2.2.1)-hept-5-en-2.3-dicarbonsäureanhydrid über die freien Säuren durch Veresterung mit Diazomethan leicht zugänglich. Sie unterschieden sich nur geringfügig im IR-Spektrum, nicht im Siedepunkt und im Brechungsindex. Im Gemisch machte sich die Verschiedenheit der IR-Spektren nur durch eine Schulter bei 13.55μ , die auch im Rohaddukt aus Cyclopentadien und Maleinsäuredimethylester auftrat, bemerkbar. Die Kernresonanzspektren der beiden reinen Isomeren II u. III (jeweils $R = \text{COOCH}_3$) erlaubten es, im Rohaddukt das Vorliegen beider Isomere nachzuweisen und an Hand der Signale für endo- und exo-Wasserstoff die Zusammensetzung des Gemisches zu bestimmen. Die Isomerenverteilung betrug im bei 20° gewonnenen Addukt II : III = 77 : 23, im bei 70° erhaltenen 76 : 24, Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit für die Orientierung also, die die Fehlergrenze der Isomerenbestimmungsmethode nicht übersteigen. Der geringfügige Einfluß der Temperatur auf das endo-exo-Isomerenverhältnis ist aus der Literatur¹⁴⁾ bekannt.

Cis-Dibenzoyläthylen, cis-Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen und cis-Di-benzolsulfonyl-äthylen gaben die Rohaddukte mit Cyclopentadien in nahezu quantitativen Ausbeuten. Weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch IR-oder NMR-Spektroskopie konnte man in diesen Rohaddukten mehr als ein Isomeres entdecken. Wegen der in der Regel überwiegenden endo-Orientierung bei der Addition cis-1,2-disubstituierter Dienophile und der Größe der τ -Werte der Protonensignale (s.Tab.2) muß man diesen Verbindungen die endo-Struktur II zuschreiben.

Tabelle 2 führt die Protonensignale einer Reihe von Diels-Alder Addukten aus cis- bzw. trans-disubstituierten Dienophilen und Cyclopentadien auf. Alle besitzen eine mit dem Norbornenskelett übereinstimmende Verteilung im Verhältnis 2:2:2:2 für die cis- bzw. 2:1:1:2:2 für die trans-Dienophiladdukte. Ist auch die exakte Auswertung dieser Kernresonanzspektren wegen der komplizierten Spin-Spin-Wechselwirkung sehr schwierig, so befriedigt schon die phänomenologische Sichtung. Vor allem sei darauf hin-

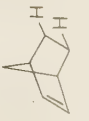
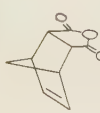
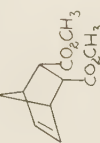
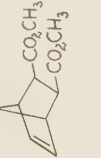
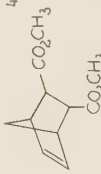
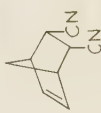
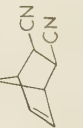
gewiesen, daß exo-ständige Wasserstoffatome immer bei niederen τ -Werten als endo-ständige ihr Resonanzsignal besitzen. R.R.FRASER¹⁵⁾ beobachtete dies auch bei monosubstituierten Bicycloheptenen. Die Verschiedenheit in der chemischen Verschiebung erwächst aus der Beeinflussung durch die Doppelbindung des Bicycloheptenskeletts. Während der endo-Wasserstoff oberhalb der Ebene der π -Bindung liegt, ist der exo-Wasserstoff angenähert in der Ebene der π -Bindung; sein Signal erscheint deshalb bei niedrigerem Feld. Hydriert man die gespannte Doppelbindung, so wandert auch das Signal für das exo-Wasserstoffatom gegen höhere τ -Werte.

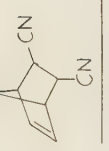
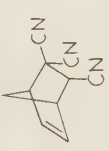
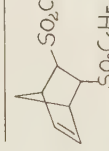
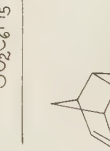
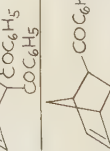
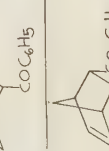
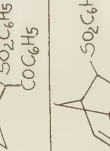
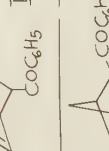
Im Falle des cis-Dibenzoyläthylen-Cyclopentadien-Addukts gelang auch der streng chemische Beweis für die endo-Addition. Es ist eine bekannte Erscheinung¹⁶⁾, daß bei der Hydrierung einer gespannten Doppelbindung des Norbornengerüsts der Wasserstoff in der exo-Position aufgenommen wird. Ein Substituent an der CC-Doppelbindung erhält dadurch notwendigerweise im hydrierten Produkt die endo-Stellung. Bei der katalytischen Hydrierung des in seiner Struktur gesicherten Addukts IV ($R = \text{COC}_6\text{H}_5$) aus Dibenzoylacetylen und Cyclopentadien wurde unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff das gleiche Hydrierungsprodukt V erhalten wie bei der Hydrierung des cis-Dibenzoyläthylenadduktes II ($R = \text{COC}_6\text{H}_5$). Die beiden Benzoylgruppen in II müssen also endo-ständig sein.



Bei der Reaktion unsymmetrisch substituierter trans-Dienophile ($\text{RCH}=\text{CHR}'$) mit Cyclopentadien sollte man wegen der Verschiedenheit der endo- und der exo-Position zwei Isomere erwarten. Nach H.R.SNYDER und D.P.HALLADA¹⁷⁾ erhält man aus trans-Benzoyl-

Tab. 2 Kernresonanzspektren einiger Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens in CDCl_3 ; τ -Werte der Multipl.-Zentren (relative Intensitäten)

Zuordnung Verbindung					
	3.71 (2) Triplett	6.43 (4) Multipllett	6.43	-	8.32 (2) Quadruplett ¹⁾
	3.67 (2) Triplett	6.57 (2) Triplett	-	6.98 (2) Dublett	8.46 (2) Quadruplett ¹⁾
²⁾ 	3.78 (2) Triplett	6.73 (4) Dubletts ¹⁾	6.84	-	8.08 8.62 (1) (1) Multiplletts
³⁾ 	3.81 (2) Triplett	6.91 (2) Triplett ¹⁾	-	7.38 (2) Dublett	8.21 (2) Quadruplett ¹⁾
⁴⁾ 	3.85 (2) Dublett von Quadrupletts	6.73 (2) Multipllett	6.90 (1) Singulett ¹⁾	7.34 (1) Dublett ¹⁾	8.49 (2) Quadruplett ¹⁾
	3.52 (2) Triplett	6.58 (4) Multipllett	6.70	-	8.50 (2) Quadruplett ¹⁾
	3.79 (2) Triplett	6.61 (2) Triplett	-	7.32 (2) Dublett	8.05 (2) Dublett ¹⁾

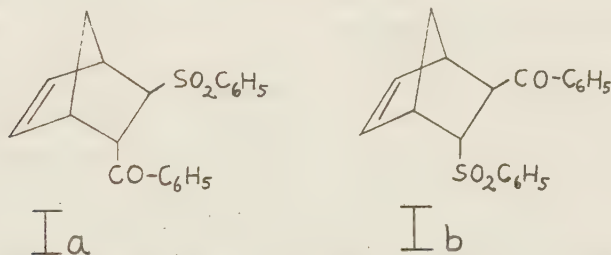
	3.64 (2) Triplet	6.62 (2) Triplet	6.82 (1) Triplet	7.49 (1) Dublett ¹⁾	8.30 (2) Dublett
	3.44 (2) Multiplett	6.37 (2) Singulett	6.16 (1) Triplet ¹⁾	-	8.12 (2) Multiplett
	3.67 (2) Symmetrisches Multiplett	6.70 (2) Triplet ¹⁾	5.79 (1) Quadruplett	6.47 (1) Quadruplett	8.28 (2) Quadruplett ¹⁾
	3.77 (2) Triplet	6.69 (2) Triplet ¹⁾	5.66 (2) Triplet	-	8.41 (2) Dublett ¹⁾
	3.82 (2) Symmetrisches Multiplett	6.66 (2) je Singulett ¹⁾	5.47 (1) Quadruplett	6.03 (1) Dublett ¹⁾	8.31 (2) Quadruplett ¹⁾
	3.40 (2)	6.73 (2)	5.61 (2)	-	8.50 (2)
	3.95 (2) Symmetrisches Multiplett	6.61 (2) Triplet ¹⁾	5.63 (1) Triplet ¹⁾	6.20 (1) Quadruplett	8.03 (2) Quadruplett ¹⁾
	3.51 (2) Triplet	6.72 (2) je Singulett ¹⁾	5.50 (1) Quadruplett	6.27 (1) Dublett ¹⁾	8.43 (2) Multiplett

1) mit angedeuteter Feinstruktur

- 1) Singulett für die CH_3O -Protonen bei 6.41 τ (relative Intensität 6)
- 2) Singulett für die CH_3O -Protonen bei 6.36 τ (relative Intensität 6)
- 3) Singulett für die CH_3O -Protonen bei 6.38 und 6.31 τ (relative Intensität je 3)
- 4) Singulett für die CH_3O -Protonen bei 6.38 und 6.31 τ (relative Intensität je 3)

benzolsulfonyl-äthylen und Cyclopentadien ein viskoses Öl, dessen Einheitlichkeit durch die Bildung eines 2.4-Dinitrophenylhydrazons (in nicht angegebener Ausbeute) gesichert schien. Die Nacharbeitung ergab aber das Vorliegen von zwei Strukturisomeren. Das viskose Öl erstarrte bei Behandlung mit Methanol kristallin und lieferte nach fraktionierter Extraktion mit Äther und fraktionierter Kristallisation aus Methanol zwei 1:1 Addukte mit Schmp. $162-163^{\circ}$ bzw. Schmp. $119-120^{\circ}$. Eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses durch quantitative IR-Spektroskopie war wegen der ungünstigen Bandenlage nicht möglich. Die quantitative präparative Aufarbeitung des Gemisches durch fraktionierte Kristallisation erbrachte für das hochschmelzende Isomere einen Anteil von etwa 23 Prozent, für das tiefschmelzende Isomere von etwa 77 Prozent. Nur das Letztere bildete das von SNYDER und HALLADA beschriebene 2.4-Dinitrophenylhydrazon.

Es sollte nun entschieden werden, welcher Verbindung die Struktur Ia bzw. die Struktur Ib zuzuschreiben ist.



Man darf wohl annehmen, daß die exo-Benzoylgruppe in Ib wesentlich günstiger für die 2.4-Dinitrophenylhydrazonbildung angeordnet ist als die sterisch stärker abgeschirmte Benzoylgruppe in Ia. So lieferte auch das trans-Dibenzoyläthylen-Cyclopentadien-Addukt bei Zimmertemperatur nur ein Monodinitrophenylhydrazon, während man aus dem cis-Dibenzoyläthylenaddukt kein definiertes Produkt isolieren konnte. Zur weiteren Stützung der Konfigurationszuordnung wurden im endo- und exo-2-Benzoyl-bicyclo-(2.2.1)-heptan Modellsubstanzen synthetisiert. Diese isomeren Ketone waren aus endo- und exo-Bicyclo-(2.2.1)-heptan-carbonsäure-2 über die Säurechloride durch Friedel-Crafts Acylierung von Benzol zugänglich. In allen Schritten der Synthese wurden möglichst milde Reaktionsbedingungen angewandt, um eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zu ver-

meiden. Von den 2-Benzoylbicycloheptanen gab bei gleicher Konzentration und Temperatur das exo-Isomere in zwei Minuten ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon, während sich das Ketonderivat des endo-Isomeren erst nach einer Stunde langsam ausschied. Auch hier bildete also das schwächer abgeschirmte exo-Keton rascher ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon. Daß die langsamere Dinitrophenylhydrazon-Bildung beim endo-Keton durch einen Übersättigungseffekt bzw. durch größere Löslichkeit der Ketonderivats vorgetäuscht wurde, konnte durch Kontrollversuche ausgeschlossen werden.

Das Protonenresonanzspektrum (s.Tab.2) stimmte ebenfalls mit der Struktur Ia für das hochschmelzende und Ib für das tiefschmelzende Isomere des trans-Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen-addukts überein. Das Kernresonanzspektrum von Ib weist die für endo-Benzolsulfonylgruppierung zu erwartende Verschiebung der Vinylprotonen-Signale um 0.2-0.3 nach kleineren τ -Werten sowie die bei Vorliegen einer exo-Benzoylgruppierung auftretende Aufspaltung der Signale der Brückenkopfwasserstoffe in ein gut getrenntes Dublett auf. Beide Kriterien stimmen also mit dem Formelvorschlag Ib für das tiefschmelzende Isomere überein.

Monosubstituierte Äthylene gehorchen gleichfalls nicht mehr streng dem endo-Prinzip. Bei der Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit Cyclopentadien entstehen endo- und exo-2-Carbomethoxy-bicyclo-(2.2.1)-hepten-5 im Verhältnis von 76 : 24 ¹⁸⁾. Man erkennt noch eine schwach dirigierende Wirkung der Esterfunktion. Diese Zusammensetzung konnte durch Analyse mittels Gaschromatographie mit einem Verhältnis von 75 : 25 bestätigt werden. Dagegen erreicht die Zusammensetzung beim Addukt des Acrylnitrils mit dem endo- : exo-Verhältnis von 60 : 40 nahezu den statistischen Wert. ¹⁹⁾

2.2-Dichlortetrafluorcyclobutanon war das einzige untersuchte Dienophil, das vom Cyclopentadien an der C=O Bindung unter Ausbildung einer Spiranstruktur aufgenommen wird. Der Nachweis für die Struktur eines Diels-Alder Adduktes wurde bereits von anderen Autoren ²⁰⁾ erbracht.

3) Diskussion der kinetischen Befunde.

Wie man aus Tabelle 1 ersieht, läßt sich die Additionsfreudigkeit des Dienophils durch Liganden an der CC-Doppelbindung des Olefins über sechs Zehnerpotenzen variieren. Diese Substituenten üben also auf die Reaktion einen entscheidenden Einfluß aus. Welcher Art ist nun ihr Einfluß ?

a) Elektronische Substituenteneinflüsse.

Präparative Arbeiten²⁾ zeigen, daß sich einfache Olefine erst unter recht drastischen Bedingungen an Cyclopentadien addieren. Dagegen erhöht jede Konjugation der Dienophildoppelbindung mit elektronenanziehenden Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Konjugationsenergie muß bei der Diels-Alder Addition geopfert werden. Zumindest ein Teil davon geht bereits im RG-bestimmenden Übergangszustand verloren. Man sollte deshalb eigentlich einen Reaktionsabfall beim Vergleich des konjugierten mit dem unsubstituierten Dienophil erwarten.

Eine Ursache für die beobachtete Aktivitätssteigerung liegt sicherlich in der Möglichkeit der Stabilisierung von Partialladungen durch induktive und mesomere Substituenteneinflüsse im RG-bestimmenden Übergangszustand. Dieses Argument leuchtet für einen Zweistufenprozeß, wie er als Weg B |(s.S. 2) aufgezeigt wurde, sofort ein. Doch auch der als Weg A formulierte Mehrzentrenprozeß kann im Übergangszustand schwache Partialladungen aufweisen; denn der Einstufenmechanismus beinhaltet zwar die gleichzeitige Bildung der beiden neuen C-C-Bindungen, jedoch müssen die beiden Bindungen nicht auch prozentual gleich geschlossen werden. Durch eine zwar gleichzeitige, aber verschieden starke Bindungsknüpfung im Übergangszustand werden aber Dien und Dienophil zu Trägern von Partialladungen. Die gerichteten Dienophilfolgen in Tabelle 1 zeigen, daß im Übergangszustand der Addition eine negative Partialladung von dem Molekülteil, der dem Dienophil entstammt, stabilisiert wird.

Betrachtet man in Tabelle 3 die durch eine Häufung von aktivierenden Gruppen hervorgerufene Reaktivitätssteigerung am Beispiel der Cyanäthylene, so entdeckt man ein neues Argument für den Substituenteneinfluß. Für die Stabilisierung der beim Mehrzentrenprozeß im Übergangszustand entstehenden, sicher sehr schwachen

Partialladungen sollte man bei einer Häufung von elektronenanziehenden Gruppen keine starke Steigerung der Additions geschwindigkeit mehr erwarten dürfen. Jede Einführung einer weiteren Nitrilgruppe erhöht aber die Dienophilaktivität beträchtlich. Dieses Phänomen kann man nicht nur bei der Umsetzung mit Cyclopentadien, sondern ebenso bei der mit 9.10-Dimethylantracen beobachten (Tab.3). Es bestehen zwischen beiden Dienen nur kleine, graduelle Unterschiede in der Dienophilfolge²¹⁾.

Tab.3 Umsetzung von Cyanäthylen bei 20° in Dioxan mit
(1) 9.10-Dimethylantracen²¹⁾
(2) Cyclopentadien

Nr.	Substituiertes Äthylen	(1)	(2)
		10 ⁶ .k ₂ (l/Mol·Sek.)	10 ⁵ .k ₂ (l/Mol·Sek.)
1	Tetracyan-	~ 13 000 000 000	~ 43 000 000
2	Tricyan-	5 880 000	~ 483 000
3	1.1-Dicyan-	127 000	45 500
4	trans-1.2-Dicyan-	139	81
5	cis-1.2-Dicyan-	131	91
6	Monocyan-	0.89	1.04

Interessanterweise übertrifft in beiden Fällen das unsymmetrische Dicyanäthylen das symmetrische Malein- und Fumarsäuredinitril sehr beachtlich in der RG-Konstanten.

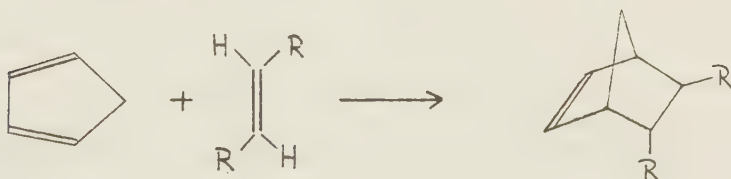
Außer durch Stabilisierung von Partialladungen nehmen die Substituenten im Dienophil demnach auch durch Elektronenverarmung der Doppelbindung des Dienophils Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit: Je stärker Elektronen entzogen werden, um so rascher erfolgt die Addition an das Dien. Umgekehrt wird die Reaktion durch elektronenliefernde Liganden am Dienophil verlangsamt (s.S.6). Daß sich der gleiche Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen auch beim Dien auswirkt, ist ebenfalls aus der Literatur bekannt^{2,22)} . Auch die hohe Reaktivität des 2.2-Dichlortetrafluorcyclobutanons wird so erklärbar. Normale C=O Bindungen zeigen überhaupt keine, solche mit elektronenanziehenden α -Substituenten wie Mesoxalester²³⁾ schwache Dienophilaktivität. Das Perfluorcyclobutanon, in dem sich der

aktivierende Einfluß von sechs Fluoratomen summiert, war für eine kinetische Untersuchung bereits zu reaktiv.

Es ist naheliegend, einen "charge transfer" Komplex aus elektronenreichem Dien (Donator) und elektronenarmen Dienophil (Akzeptor) auf der Reaktionskoordinate anzunehmen ²⁴⁾; die vielfach bei Diels-Alder Additionen auftretenden Färbungen scheinen dafür zu sprechen. Kinetisch besteht aber grundsätzlich keine Möglichkeit, dieses Problem zu klären ²⁵⁾.

Wird der Substituenteneinfluß am Dienophil allein durch Stabilisierung von Partialladungen im Übergangszustand und durch die Elektronenverarmung der Dienophildoppelbindung verursacht, so sollte man erwarten, daß er der Fähigkeit des Substituenten, mesomer und induktiv Elektronen anzuziehen, parallel läuft. Dies ist aber nicht der Fall: Tabelle 4 zeigt die additionsfördernde Wirkung verschiedener Substituenten an trans-disubstituierten Dienophilen.

Tab. 4 Vergleich der Aktivierungsstärke verschiedener Substituenten R in trans-Dienophilen $RCH=CHR$ bei der Addition an Cyclopentadien.



R =	k_2 rel. (b. 20°C)	k_2 rel. (b. 40°C)
-COCl	~ 6700	
-SO ₂ C ₆ H ₅	155	108
-COC ₆ H ₅	18.3	14.3
-COCH ₃	4.0	3.36
-CN	1.11	1.22
-CO ₂ CH ₃	≡ 1.00	≡ 1.00
-CO ₂ C ₂ H ₅	-	0.89
-COOH	-	0.79

Die RG-Konstanten der Additionen zeigen keine Parallelität zu den σ_m - und σ_p -Werten nach L.P.HAMMET²⁶⁾. Der überraschend kleine k_2 -Wert des Fumarsäuredinitrils und der sehr hohe des trans-Dibenzolsulfonyläthylens seien besonders hervorgehoben. Sehr wahrscheinlich spielt auch die Polarisierbarkeit der π -Elektronen sowohl des Dienophils wie auch des Diens bei der Addition eine Rolle. Leichte Polarisierbarkeit eines π -Systems bedeutet erhöhte Mobilität. Eine cyclische Elektronenverschiebung, wie der Mehrzentrenprozeß sie erfordert, dürfte um so leichter ablaufen, je stärker die π -Wolken der beiden Reaktionspartner polarisierbar sind. Vielleicht wird die größere Reaktivität des 1.1-Dicyanäthylens verglichen mit den symmetrischen Isomeren Malein- und Fumarsäuredinitril (Tab.3) durch die leichtere Polarisierbarkeit seines π -Elektronensystems hervorgerufen.

Von mehreren Autoren^{14,27)} wurde aus der bevorzugten endo-Addition an Cyclopentadien ein weiterer, reaktionsbeschleunigender Faktor abgeleitet. Dien und Dienophil sollen sich im Übergangszustand in parallelen Ebenen so übereinanderlagern, daß nicht nur die vier Zentren, zwischen denen Bindungsschließung erfolgen soll, sondern auch die π -Orbitale der übrigen, nicht direkt am Additionsvorgang beteiligten π -Bindungssysteme in Wechselwirkung zueinander treten können. Aus diesem Aktivierungskomplex resultiert notwendigerweise die endo-Konfiguration des Addukts; im Aktivierungskomplex, der zum exo-Addukt führt, ist die diskutierte π -Überlappung wesentlich geringer. Der Übergangszustand, aus dem das endo-Isomere resultiert, sollte energetisch begünstigt sein. Aus der Änderung des endo-exo-Isomerenverhältnisses mit der Temperatur läßt sich der Unterschied in der Aktivierungsenergie berechnen¹⁰⁾. Er liegt mit 0-2 kcal/Mol zugunsten des endo-Isomeren. A. WASSERMANN²⁸⁾ führte diese π -Elektronenwechselwirkung auf Dipol-Induktionskräfte zurück. Eine exakte quantitative Abschätzung dieser Kräfte ist schwierig, da sie mit der 6. Potenz des reziproken Abstandes zwischen Dien und Dienophil abnehmen. J.A.BERSON, Z.HAMLET und W.A.MUELLER berechneten für die Dienaddition des Benzochinons an Cyclopentadien, daß bei der nur geringen Abstandsänderung der Komponenten von 1.8 auf 2.33 Å im Aktivierungskomplex die Bevorzugung der endo-Addition von 1600 auf 6 abnimmt¹⁴⁾.

Interessanterweise zeigten Maleinsäuredinitril bzw. Maleinsäuredi-

methylester nicht die strenge endo-Addition, die man beim cis-Dibenzoyl- und cis-Dibenzolsulfonyl-äthylen fand (s.S.8). Es wäre möglich, daß eine schwächere Befähigung der Cyan- bzw. der Carbonester-Funktion zur diskutierten π -Überlappung für die geringe Reaktivität des Fumarsäuredinitrils bzw. des Fumarsäuredimethylesters verantwortlich ist. Bei der Addition von trans-Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen an Cyclopentadien entstand bevorzugt das Isomere mit endo-ständiger Benzolsulfonylgruppe. Die dirigierende Wirkung der Benzolsulfonylgruppe ist offensichtlich größer als die des Benzoylrestes. Man könnte dies einer besseren, die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit erhöhenden π -Wechselwirkung der Benzolsulfonylgruppe zuschreiben. Parallel dazu verläuft die vom trans-Dibenzoyl- über Benzoyl-benzolsulfonyl- zum Dibenzolsulfonyl-äthylen gesteigerte Additions geschwindigkeit.

Die oben diskutierte Wechselwirkung der π -Elektronensysteme von Dien und Dienophil als RG-erhöhender Effekt und als Ursache der endo-Addition wird solange Spekulation bleiben, bis man genauere Aussagen über die Art des Übergangszustandes machen kann. Erst eine genaue Kenntnis der Geometrie des Übergangszustandes würde es ermöglichen, die stark vom Abstand abhängigen Dipol-Induktionskräfte quantitativ zu erfassen.

b) Sterische und elektronische Substituenteneinflüsse.

a) Additions geschwindigkeit cis-trans-isomerer Dienophile.

Von cis-trans-isomeren Dienophilenpaaren erwiesen sich bei der Diels-Alder Reaktion jeweils die trans-Isomeren als wesentlich reaktiver. Nur das Isomerenpaar Fumar- Maleinsäuredinitril weicht von dieser Gesetzmäßigkeit ab. Dieser überraschende Befund zeigt sich auch bei 1,3-dipolaren Additionen⁹⁾. Sehr wahrscheinlich ist dieses Phänomen für Cycloadditionen allgemeingültig. Leider fehlen für Cycloadditionen zu Vierringen noch entsprechende Untersuchungen. Die Literatur beschreibt in der Regel für Additionen an cis-trans-Isomere, die Anlagerung von Brom, Bisulfit oder Sulfonylhalogenide an die CC-Doppelbindung sei beispielsweise herausgegriffen, wesentlich kleinere Unterschiede in den RG-Konstanten; vielfach sogar ist das cis Isomere reaktiver⁹⁾.

Die allgemein größere Reaktivität des trans-Dienophils bei Dienadditionen dürfte mehrere Ursachen haben:

Die maximal aktivierende Kraft der elektronenanziehenden Substituenten durch mesomeren Einfluß kommt nur dann voll zur Wirkung, wenn das gesamte π -Bindungssystem des Dienophils koplanar ist. Betrachtet man die STUART-BRIEGLEB Kalottenmodelle verschiedener cis-trans Paare der Tab.5 ,so findet man, daß für die cis-Isomeren wegen der in der ebenen Anordnung beträchtlichen Überlappung der Wirkungsradien der Substituenten die koplanare Lage energetisch ungünstig ist. Dagegen besitzen die trans-Dienophile einen spannungsfreien ebenen Bau; hier aktivieren beide Liganden R die Dienophildoppelbindung mit ihrem vollem mesomeren Effekt für die Dienaddition.

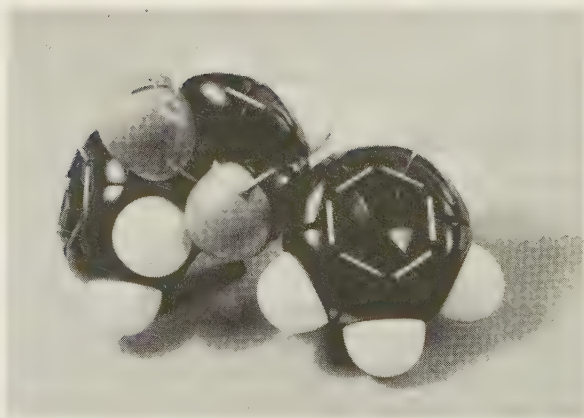
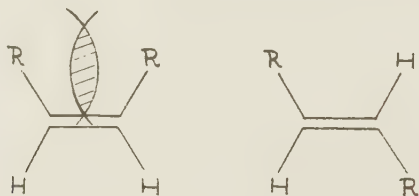


Abb.1 STUART-BRIEGLEB Kalottenmodell des cis-Dibenzoyläthylens.
Das in Abb.1 wiedergegebene STUART-BRIEGLEB Kalottenmodell des cis-Dibenzoyläthylens zeigt, daß ein Benzoylrest weitgehend aus der

Ebene der Dienophildoppelbindung herausgedreht ist; sein aktivierender mesomerer Einfluß geht damit größtenteils verloren. Im cis-Dienophil wählt die Molekel vermutlich einen Kompromiß zwischen spannungsfreier Anordnung und völligem Verlust der Konjugationsenergie. Eine Mesomeriehinderung ist eindeutig aus den UV-Spektren zu ersehen²⁹⁾. Das UV-Maximum ist beim cis-Isomeren im Vergleich mit der trans-Verbindung nach kleineren Wellenlängen verschoben; dies zeugt für ein kürzer konjugiertes System.

Je kleiner der Raumanspruch der Substituenten R ist, umso geringer wird (Tab.5) der Unterschied trans/cis.

Tab.5 RG-Konstanten (1/Mol·Sek.) bzw. Verhältnisse $k_{trans} : k_{cis}$

für die Addition cis-trans-isomerer Dienophile an:

(1) Cyclopentadien (2) 2.3-Dimethylbutadien (bei 100°)³⁰⁾

(3) 9.10-Dimethylantracen (bei 130°)³⁰⁾

Nr.	Dienophil	(1)	(2)	(3)
		$10^5 \cdot k_2$ (40°) Verhältnis trans:cis	Verhältnis trans:cis	Verhältnis trans:cis
1	trans-Benzoyl-benzol-sulfonyläthylen	7270	282	187
2	cis-Benzoyl-benzol-sulfonyläthylen	25.8		
3	trans-Dibenzoyläthylen	3840	149	740
4	cis-Dibenzoyläthylen	25.7		
5	Fumarsäuredimethylester	268	82	105
6	Maleinsäuredimethylester	3.28		
7	trans-Dibenzolsulfonyläthylen	29000	44	83
8	cis-Dibenzolsulfonyläthylen	656		
9	Fumarsäuredinitril	328	1.03	1.15
10	Maleinsäuredinitril	318		1.04

Bei den isomeren Cyanäthylenen ist der Unterschied in der Additions geschwindigkeit trans/cis verschwunden. Die stäbchenförmigen Nitrilfunktionen behindern sich nicht mehr sterisch; cis- und trans-Isomeres besitzen ebenen Bau. Malein- und Fumarsäuredinitril addieren sich etwa gleich rasch an Cyclopentadien, 2.3-Dimethylbutadien oder 9.10-Dimethylantracen.

Die Benzolsulfonylgruppe aktiviert vorwiegend durch ihren induktiven Einfluß; für die induktive Wirksamkeit ist eine koplare Einstellung des Sulfonylrestes mit der Dienophil doppelbindung nicht Bedingung. Der cis/trans Effekt ist kleiner als bei der Benzoylverbindung.

Die Mesomeriehemmung im cis-Dienophil dürfte aber nicht die einzige Ursache für die Reaktivitätsminderung sein. Stellt man die $k_2 \cdot 10^6$ Werte für Acrylsäure = 10.4, Maleinsäuredimethylester = 6.3 und Fumarsäuredimethylester = 742 einander gegenüber, so sieht man, daß der k_2 Wert des cis-disubstituierten Olefins den des monosubstituierten sogar noch unterschreitet. Auch hier hilft eine sterische Betrachtung weiter.

Die oben diskutierte Überlappung der Wirkungsradien im cis-Dienophil nimmt bei der Adduktbildung mit Cyclopentadien oder 9.10-Dimethylantracen weiter zu, da sich die Substituenten wegen der Schrumpfung der Bindungswinkel von 120° auf 109° bei der Umwandlung der sp^2 -in sp^3 -Zentren im Zuge der Dienaddition näherkommen. Dieser reaktionshemmende Einfluß kann sich bereits teilweise im RG-bestimmenden Übergangszustand bemerkbar machen und tritt wieder nur bei der Addition eines cis-Dienophils auf.

Ob dieses zweite Phänomen bei Dienadditionen von großer Bedeutung ist, ist fraglich, da man die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate nicht kennt. Wie DREIDING Modelle zeigen, nimmt bei der Adduktbildung an offenkettigen Dienen (zB. 2.3-Dimethylbutadien) der Abstand der Reste R bei der Adduktbildung zum Cyclohexenabkömmling sogar zu; die Pressung der Wirkungsradien wird auch im Übergangszustand geringer. Trotzdem findet man vergleichbar große trans/cis Verhältnisse wie beim Cyclopentadien und 9.10-Dimethylantracen. Allerdings nimmt in den Addukten aus cis-Dienophil und offenkettigem Dien ein Rest R eine axiale Position ein, während in den Additionsverbindungen der entsprechenden trans-Dienophile beide Liganden R die energetisch günstigere äquatoriale Lage besetzen.

Eine dritte Ursache für die Reaktivitätsunterschiede bei geometrisch isomeren Dienophilenpaaren ist schließlich in der größeren sterischen Abschirmung der Additionszentren des Dienophils im cis-Isomeren zu suchen. Das Kalottenmodell des cis-Dibenzoyläthylens zeigt, daß die Annäherung des Diens durch die verdrillte Benzoylgruppe erschwert wird, ein Effekt, der bei der trans-Verbindung nicht auftritt. Dieser sterische Einfluß wirkt sich bereits im Übergangszustand aus und wäre für offenkettige wie cyclische Diene in gleicher Weise gültig.

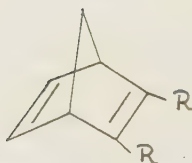
Welche der drei für den cis/trans Reaktivitätsunterschied bei der Dienaddition angeführten Ursachen die wichtigste Rolle spielt, soll nicht entschieden werden. Alle sind sie letztlich Auswirkungen der Pressung der van der Waals Radien der Reste R im Dienophil.

Sieht man von den Cyanverbindungen ab, so übertreffen die k_2 -Werte von trans-Dienophilen die entsprechender cis-Isomere beträchtlich. Man sollte daher cis-trans-Olefinpaare auf Grund ihrer verschiedenen Additionsgeschwindigkeit an Diene (auch an 1,3-Dipole) stereochemisch eindeutig zuordnen können. Für die beiden isomeren Dibenzolsulfonyläthylene wurde diese Zuordnung nur von der Geometrie der Vorstufen, den 1,2-Diphenylmercaptoäthylenen, die bei der Oxydation in die Sulfone ³¹⁾ übergehen, abgeleitet. Die bei der Addition an Cyclopentadien und 2,3-Dimethylbutadien ³⁰⁾ gefundenen RG-Konstanten betätigten die Richtigkeit dieser indirekten Zuordnung.

β) CC-Dreifachbindungsdienophile.

Dienophile mit CC-Dreifachbindung addieren sich langsamer an Diene als die entsprechenden Doppelbindungsdienophile. Die Unterschiede in den RG-Konstanten übersteigen dabei den Faktor 20 nicht. Die größere Bereitschaft der Dreifachbindungen für nucleophile Additionsreaktionen ³²⁾ zeigt, daß dieses Bindungssystem elektrophiler ist. Sollte man daher nicht bei Dienadditionen für Dreifachbindungsdienophile höhere Additionsfreudigkeit erwarten?

Nimmt man aber an, daß sich im RG-bestimmenden Übergangszustand schon das hohe Energieniveau des entstehenden stark winkelgespannten Bicycloheptadiensystems auswirkt, mit anderen Worten der



Übergangszustand strukturell dem Addukt ähnelt, so wird die geringe Aktivität der substituierten Acetylene als Dienophile erklärbar (s. nebenstehende Abbildung.)

In den aus CC-Doppelbindungsdiophilen und Cyclopentadien sich bildenden Bicycloheptenabkömmlingen ist die Winkelspannung wegen des Fehlens der zweiten Doppelbindung

geringer. Auch tritt bei der Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester und Dibenzoylacetylen an Cyclopentadien die bereits S.20 erörterte, energetisch ungünstige Pressung der van der Waals Radien auf.

c) Aktivierungsparameter.

Mehrzentrenreaktionen bedürfen im Gegensatz zu Zweizentrenreaktionen einer sehr hohen Ordnung der Komponenten im Übergangszustand. Nur bei einer ganz bestimmten Orientierung der Reaktionspartner, die das Opfer des Einfrierens von Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden erfordert, kann die Reaktion, dann allerdings unter geringem Energieaufwand, ablaufen. Deshalb findet man bei Mehrzentrenreaktionen stark negative Aktivierungsentropien ΔS^* (bzw. kleine $\log A$ Werte) und verhältnismäßig niedrigere Aktivierungsenthalpien ΔH^* (38).

Die Tabelle 1 zeigt bei einer Variation der Reaktionsgeschwindigkeit über sechs Zehnerpotenzen einen praktisch konstanten, stark negativen Wert ΔS^* , gleichbedeutend mit einem niederen $\log A$ Wert. Die Größe von ΔS^* (-29 bis -38 Entropieeinheiten) stimmt mit den bei 1,3-dipolaren Additionen (-25 bis -35 Entropieeinheiten) gefundenen ΔS^* Werten überein. Für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Diels-Alder Reaktion ist also in erster Linie die Größe der Aktivierungsenthalpie bestimmend; ΔH^* variiert von 7,5 bis 16,6 kcal/Mol. Die Konstanz der ΔS^* Werte bietet eine starke Stütze dafür, daß alle Additionen dem gleichen Chemismus gehorchen; ihre absolute Größe findet in Verbindung mit der S.35 diskutierten geringen Lösungsmittelabhängigkeit der RG-Konstanten in einem Ablauf der Diels-Alder Reaktion über einen Mehrzentrenprozeß die beste Erklärung.

IV. Die Reaktivität des 1.3-Cyclohexadiens
gegenüber Maleinsäureanhydrid

1.3 Cyclohexadien, das durch doppelte Bromwasserstoffeliminierung aus 1.2-Dibromcyclohexan gewonnen wurde, enthielt Benzol und Cyclohexen als Verunreinigungen, die sich durch fraktionierte Destillation nicht völlig entfernen ließen. Durch präparative Gaschromatographie³³⁾ wurde es gaschromatographisch rein erhalten. Es besaß in Dioxan im UV-Bereich eine breite Absorption mit dem Maximum bei 260 mμ und einer Molextinktion von 4800. H. und L.W.PICKTET³⁴⁾ geben für Hexan als Lösungsmittel eine Molextinktion von 7940 bei 256 mμ an. Für die kinetischen Messungen wurde auch das unreine, etwa 80 prozentige Cyclohexadien, dessen Gehalt aus der Molextinktion bestimmt wurde, verwendet.

Tab. 6 Addition des Maleinsäureanhydrids an 1.3-Cyclohexadien in Dioxan bei 20°C.

$10^6 \cdot k_2$ (l/Mol Sek)	E_A (kcal/Mol)	log A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$
64.0	12.6	5.21	11.6	-37.8

1.3-Cyclohexadien erreicht bei weitem nicht die Dienreaktivität des Cyclopentadiens. In der Addition an Maleinsäureanhydrid ist es dem Cyclopentadien etwa um den Faktor 1000 unterlegen. Aber auch hier zeigt das Entropieglied den für Diels-Alder Reaktionen typischen stark negativen Wert; $\Delta H^\ddagger$ liegt mit etwa 12 kcal/Mol wieder recht niedrig.

Worauf kann man das Absinken der Additionsfreudigkeit des Cyclohexens verglichen mit Cyclopentadien zurückführen? D.CRAIG und Mitarbb.³⁵⁾ machen dafür die sterische Abschirmung des Diensystems durch die Wasserstoffe der benachbarten Methylengruppen verantwortlich. Vermutlich hat jedoch wie das DREIDING-Modell zeigt (s. Abb. 2) die fehlende Koplanarität des Diensystems wesentlich einschneidendere Wirkung. Die beiden Doppelbindungen schließen einen Diederwinkel von etwa 20° ein; nur mit Energie-

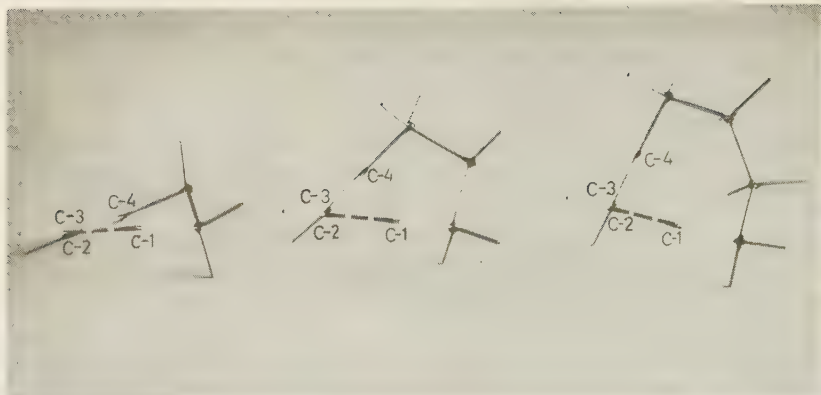
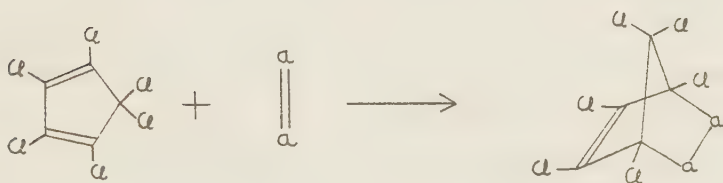


Abb.2 DREIDING-Modelle von Cyclohexadien-1.3, Cycloheptadien-1.3 u. Cyclooctadien-1.3 in Richtung der Bindungsachse C_2-C_3 betrachtet. aufwand läßt sich am Modell die für eine Diels-Alder Addition notwendige koplanare Anordnung des Diensystems erzwingen. In der Reihe der ringhomologen Diene, Cycloheptadien, Cyclooctadien nimmt die Verdrillung des Diensystems weiter zu (s.Abb.); das Achtringdien ist nicht mehr zur Diels-Alder Reaktion befähigt³⁶⁾.

V. Diels-Alder Reaktionen mit "inversen" Elektronenbedarf

Die bereits von K. ALDER ²⁾ aufgestellte "Alder-Regel" besagt, daß Dienadditionen von elektronenliefernden Substituenten im Dien und elektronenanziehenden im Dienophil beschleunigt werden. Diese Regel konnte, wie die Werte in Tab.1 zeigen, durch Geschwindigkeitsmessungen am Cyclopentadien bestätigt werden. Es war nahe-liegend, zu untersuchen, ob nicht auch eine Umkehr der Alder-Regel realisierbar sei; es sollten dann elektronenanziehende Liganden im Dien und elektronenliefernde im Dienophil die Diels-Alder Reaktion dieser Komponenten beschleunigen. Diese Umkehr der Substituenteneinflüsse war nur für ein elektronenarmes Diensystem zu erwarten. Hexachlorcyclopentadien ist sicher durch den induktiven Einfluß von sechs Chloratomen an Elektronen verarmt. Es dient für die technische Darstellung einer Reihe bedeutender Insektizide

als Dienkomponente³⁷⁾. Die präparativen Befunde der Literatur ließen erwarten, daß sich an diesem Dien die Umkehr der Alder-Regel bereits kinetisch nachweisen lassen sollte: Während Hexachlorcyclopentadien sich beispielsweise mit einfachen Olefinen unter oft bemerkenswert milden Bedingungen in hoher Ausbeute zu Hexachlorbicyclohepten-(2.2.1)-abkömmlingen reagiert, ist die



Addition mit Maleinsäureanhydrid recht träge. Mit Tetracyanäthylen, dem "Rekorddienophil", konnte es überhaupt nicht mehr zur Reaktion gebracht werden. Um auch den Einfluß allylständiger Liganden auf die Reaktivität des Diensystems studieren zu können, wurde das 5,5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien gleichfalls in die kinetischen Untersuchungen eingeschlossen.

1) Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber Hexachlorcyclopentadien.

Die kinetischen Untersuchungen am Hexachlorcyclopentadien wurden durch Messung der Extinktionsabnahme der charakteristischen UV-Absorptionsbande des Hexachlorcyclopentadiens bei 325 mμ ermöglicht. In einigen Fällen traten jedoch mit steigendem Umsatz zunehmende Verfärbungen auf, die eine genaue Konzentrationsbestimmung erschwerten. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff erhöhte das Ausmaß dieser Verfärbungen sichtlich; durch Arbeiten in mit Stickstoff gespülten Ampullen gelang es, diese Nebenreaktion stark zurückzudrängen. Trotzdem traten bei einigen empfindlichen Dienophilen (z.B. Äthylvinyläther) oberhalb 60-70 proz. Umsatz bei der graphischen Auswertung der Meßdaten mehr oder weniger große Abweichungen von der Geraden auf. Am Styrol wurde deshalb die spektrometrische Meßmethode durch die dilatometrische überprüft.

Die nach den zwei Verfahren erhaltenen k_2 -Werte unterschieden sich nur um wenige Prozente. Alle Kinetiken erfüllten wieder, wie durch Variation der Anfangskonzentrationen gezeigt werden konnte, das Gesetz der 2. Reaktionsordnung.

Tabelle 7 zeigt die Reaktivität einiger Dienophile gegenüber Hexachlorcyclopentadien, Tabelle 8 eine Gegenüberstellung der Additionsbereitschaft der gleichen Dienophile gegenüber 9.10-Dimethylantracen.

Tab. 7 Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit verschiedenen Dienophilen bei 130° in Dioxan.

Nr.	Dienophil	$10^6 \cdot k_2^{1)}$	$E_A^{2)}$	$\log A$	$\Delta H^*^{2)}$	ΔS^*
1	Cyclopentadien ³⁾	15 200	14.0	5.77	13.3	-34
2	p-Methoxystyrol	1 580	-	-	-	-
3	Styrol	793	15.6	5.34	14.9	-36
4	p-Nitrostyrol	538	-	-	-	-
5	2.3-Dihydrofuran	335	-	-	-	-
6	Äthylvinyläther	213	-	-	-	-
7	Norbornen	72	-	-	-	-
8	Cyclopenten	59	16.2	4.54	15.3	-40
9	Maleinsäureanhydrid	29	19.1	5.80	18.6	-34
10	α -Methylstyrol	8.3	-	-	-	-
11	Cyclohexen	2.9	-	-	-	-
12	β -Methylstyrol	2.9	-	-	-	-

1) In (1/Mol·Sek.) 2) In (kcal/Mol) 3) Aus den zwischen 40-140° ermittelten Aktivierungsparametern errechnet.

a) Diskussion der kinetischen Ergebnisse.

Die Daten der Tab.7 widersprechen der Ansicht von K.ALDER: "Die Skala aller nur denkbaren Abstufungen der Dienophilfunktion von Olefinen und Acetylenen tritt, ohne aufgehoben zu werden, zurück zugunsten eines mehr uniformen Bildes, wenn Diene mit höchstmöglichem Reaktionsvermögen zur Addition gelangen. Das Hexachlorcyclopentadien vermag sich praktisch an alle Olefine anzula-

gern!" 36)

Die Absolutwerte der RG-Konstanten des Hexachlorcyclopentadiens weisen dieser Verbindung keineswegs die Eigenschaft eines "höchst reaktiven" Diens zu; Cyclopentadien addiert Dienophile unvergleichbar rascher. Auch kann von einer "uniformen" Reaktivität aller Dienophile keine Rede sein. Das reaktivste und das langsamste der untersuchten Dienophile unterscheiden sich um vier Zehnerpotenzen in den RG-Konstanten. Man entdeckt hier aber eine interessante Umkehr der Dienophilaktivität verglichen mit der beim 9.10-Dimethylantracen bzw. beim Cyclopentadien beobachteten:

Tab.8 RG-Konstanten der DIELS-ALDER Additionen des Hexachlorcyclopentadiens und 9.10-Dimethylantracens an verschiedene Dienophile bei 130° in Dioxan.

Nr.	Dienophil	Hexachlorcyclopentadien 10 ⁶ ·k ₂ ¹⁾	9.10-Dimethyl-antracen 10 ⁶ ·k ₂ ¹⁾
1	Cyclopentadien	15 200	-
2	p-Methoxystyrol	1 580	50.0
3	Styrol	750	70.0
4	p-Nitrostyrol	538	602
5	2.3-Dihydrofuran	333	-
6	Athylvinyläther	213	-
7	Norbornen	72	36.0
8	Cyclopenten	59	7.8
9	Maleinsäureanhydrid	29	1 410 000
10	α-Methylstyrol	8.3	-
11	Cyclohexen	2.9	-
12	β-Methylstyrol	2.9	-

1) In (l/Mol · Sek.)

Einfache Dienophile wie Cyclopenten und Norbornen addieren sich rascher als Maleinsäureanhydrid an Hexachlorcyclopentadien. Bei der Addition an 9.10-Dimethylantracen dagegen übertrifft Malein-

säureanhydrid Cyclopenten um den Faktor 200 000 im k_2 -Wert. Styrol und Cyclopentadien sind die reaktivsten Dienophile für das an Elektronen verarmte Hexachlorcyclopentadien. Im Styrol steigt die gegenüber einfachen Olefinen erhöhte Polarisierbarkeit der Dienophildoppelbindung, im Cyclopentadien vermutlich die Winkelspannung, die Reaktivität. Der starke Abfall im k_2 -Wert des Cyclohexens verglichen mit Cyclopenten findet bei anderen Additionsreaktionen dieser Cycloolefine eine Parallele³⁸⁾. Die starke Winkelspannung im Fünfringolefin ist vorwiegend für dieses Phänomen verantwortlich; das spannungsfreie Cyclohexen ist außerdem durch seine Halbsesselform sterisch ungünstiger.

Durch eine Konjugation der Dienophildoppelbindung mit elektronenliefernden Substituenten wird die Additionsfreudigkeit erhöht; die Enoläther, 2.3-Dihydrofuran und Äthylvinyläther, reagieren um den Faktor 5 bzw. 3 rascher als Cyclopenten. Die Betrachtung der Einflüsse von p-Substituenten im Benzolkern erhärten diesen Befund weiter. Die zwar nur kleinen Substituenteneinflüsse treten beim Hexachlorcyclopentadien in gleicher Größenordnung, aber in genau umgekehrter Richtung wie beim 9.10-Dimethylantracen auf. p-Methoxystyrol addiert sich rascher als Styrol und p-Nitrostyrol. Sterische Erwägungen scheiden hier wegen der großen Entfernung vom Reaktionsort aus. Leider ließen sich weitere elektronenreiche Dienophile wie z.B. Enamine, da sie sehr rasch auf andere Weise mit dem Hexachlorcyclopentadien reagierten, nicht untersuchen.

Die Einführung von Methylgruppen in offenkettigen Dienophilen setzt die Reaktionsgeschwindigkeit je nach ihrer Position verschieden stark herab. Obwohl die elektronenliefernde Methylfunktion die Additions geschwindigkeit des Dienophils am Hexachlorcyclopentadien erhöhen sollte, findet man fallende Additionsneigung in der Reihe Styrol α -Methylstyrol β -Methylstyrol. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der hohen sterischen Anforderung einer Mehrzentrenaddition. Die raumbeanspruchenden Chloratome am Dien machen den Übergangszustand sterisch bereits sehr ungünstig; durch die Einführung von Methylfunktionen im Dienophil verschlechtert sich die sterische Situation im Übergangszustand weiter, sodaß der fördernde elektronische Substituenteneffekt vom hemmenden sterischen überspielt wird. Die Substitution durch eine α -Methylgruppe im α -Methylstyrol ist dabei weniger gravierend als die in β -Position, da dann neben dem ersten auch das zweite Reaktionszentrum des Dienophils

sterisch ungünstig wird. Man muß deshalb ein weiteres Absinken der RG-Konstanten erwarten. Die gleichen Effekte wurden übrigens auch für die Additionen des Acrylsäuremethyl-, Methacrylsäuremethyl- und Crotonsäuremethyl-esters bzw. den entsprechenden Nitrilen an 9.10-Dimethylantracen ⁷⁾ sowie bei 1.3-dipolaren Additionen ³⁸⁾ beobachtet.

An der mechanistischen Zuordnung der untersuchten Additionen zum Schema der Diels-Alder Reaktion bestehen wohl kaum mehr Zweifel, wenn man die Aktivierungsparameter (Tab. 7) mit denen anderer Diels-Alder Reaktionen vergleicht. Auch beim Hexachlorcyclopentadien fallen die nahezu konstanten, stark negativen Entropiewerte ($\Delta S^\ddagger$ von -34 bis -40) und die verhältnismäßig niederen Aktivierungsenthalpien ($\Delta H^\ddagger$ von 13 bis 18 kcal) an. Die Unterschiede in den RG-Konstanten werden praktisch nur durch Änderungen in $\Delta H^\ddagger$ bewirkt. Daß die absolute Größe des Entropiegliedes für eine synchrone Bindungsschließung spricht, wurde bereits S.22 betont.

b) Zur Struktur der Addukte des Hexachlorcyclopentadiens.

Der Beweis für die Diels-Alder Adduktstruktur der 1:1 Additionsverbindungen stützt sich wieder auf die Daten der Elementaranalyse, der Molgewichtsbestimmung und auf spektrale Befunde. Die charakteristischen Banden des Diens und der konjugierten Dienophile sind in den Addukten verschwunden. Im IR findet man das an Gerüstschwingungen sehr reiche Spektrum des Bicyclohepten-(2.2.1)-skeletts. In einigen Fällen wurde die Adduktstruktur auch durch chemischen Abbau bestätigt ³⁷⁾. Die Untersuchung mit Hilfe der Kernresonanz spricht ebenfalls für das Vorliegen des bicyclischen Systems. ³⁹⁾

Wie aus Literaturangaben hervorgeht, wird auch beim Hexachlorcyclopentadien die endo-Addition bevorzugt ³⁷⁾. Für die Vereinigung mit Benzochinon ⁴⁰⁾, Maleinsäureanhydrid ⁴¹⁾ und Cyclopentadien ⁴¹⁾ wurde sie streng bewiesen. Bei allen hier untersuchten Addukten konnte nur ein Isomeres isoliert werden. Die Mutterlaugen besaßen ein mit dem in meist guten Ausbeuten isolierten Reinaddukt identisches IR-Spektrum. Nur für das Produkt aus β -Methylstyrol und Hexachlorcyclopentadien, bei dem durch Destillation ein hochviskoses Öl erhalten wurde, aus dem sich nach mehrmonatigem Stehen nur teilweise Adduktkristalle abschieden, ist das Vorliegen von zwei Isomeren wahrscheinlich. Die Isomeriemöglichkeiten sind hier

die gleichen wie beim Addukt von Benzoyl-benzolsulfonyläthylen an Cyclopentadien (s.S. 10).

Aus sterischen Gründen (raumfüllende Substituenten in der Position 5 des Diens) dürfte die endo-Addition beim Hexachlorcyclopentadien verglichen mit Cyclopentadien ganz allgemein begünstigt sein.

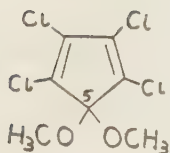
c) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Ohne Schwierigkeiten lassen sich die Additionsreaktionen des Hexachlorcyclopentadiens in das Schema der Diels-Alder Reaktion einordnen. Die Struktur der Addukte stimmt mit der erwarteten überein. Der Einfluß sterischer Faktoren ist ähnlich, wie er auch bei den Additionen an Dimethylantracen auftritt ⁷). Die für Cycloadditionen charakteristischen Aktivierungsparameter (ΔS^* und ΔH^*) fordern eine hohe Ordnung im Übergangszustand. Aus der geringen Lösungsmittelabhängigkeit (Tab.10) geht hervor, daß der Übergangszustand nur wenig polarer als der Grundzustand ist.

Die "Alder-Regel" (S.24) erfährt beim Hexachlorcyclopentadien eine Umkehr: Elektronenliefernde Substituenten im Dienophil und elektronenanziehende im Dien beschleunigen ebenfalls die Addition, wie ein Vergleich der para-substituierten Styrole und der Systeme Cyclopenten/Maleinsäureanhydrid bzw. 2.3-Dihydrofuran zeigt. Hexachlorcyclopentadien fungiert offensichtlich als elektronenarme Komponente; Dien und Dienophil zeigen bei den betrachteten Additionsreaktionen inversen Elektronenbedarf. Diese Erweiterung des Reaktionsschemas der Diels-Alder Reaktion ist auch auf Umsetzungen der 3.6-disubstituierten Tetrazine ⁴²) anwendbar. Es fand sich hier eine ähnliche, noch stärker inverse Dienophilfolge als beim Hexachlorcyclopentadien. Maleinsäureanhydrid reagiert bei der Addition an 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin beispielsweise etwa 3000 mal langsamer als Cyclopenten.

2) Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber 5.5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien.

Im 5.5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien sind die allylständigen Chloratome (s.S.31) gegen Methoxylfunktionen ausgetauscht. Für das Dimethoxyderivat sind in der Literatur ³⁷) ebenfalls eine Reihe



von Diels-Alder Addukten beschrieben. Es schien deshalb von Interesse, die Reaktivität dieser Verbindung der des Hexachlorcyclopentadiens gegenüberzustellen. Sterisch besteht zwischen der Methoxyl- und der Chlorfunktion kaum ein Unterschied. Da keine konjugative Beziehung der betrachteten Substituenten mit dem Diensystem besteht, kann sich nur der induktive Einfluß der

Liganden bemerkbar machen. Die σ_m -Konstanten nach L.P.HAMMET ²⁶⁾ bzw. die TAFTschen Werte ⁴³⁾ weisen dem Chlor den größeren induktiven Substituenteneffekt zu. Man hat also im Dimethoxytetrachlorcyclopentadien das elektronenreichere Dien zu erwarten.

Die UV-spektrometrische Meßmethode war für die Kinetiken mit 5.5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien wegen der kürzerwelligen Dienabsorptionsbande und den auftretenden Verfärbungen der Reaktionslösungen nicht geeignet. Die RG-Konstanten ließen sich aber mit Hilfe der Dilatometrie bestimmen.

Tabelle 9 zeigt die aus experimentellen Gründen bei 85.4° bestimmte Dienophilfolge und, soweit die Aktivierungsparameter vorhanden waren, die entsprechenden k_2 -Werte beim Hexachlorcyclopentadien.

a) Diskussion der Ergebnisse.

Die Additionen des Cyclopentadiens, Styrols und Cyclopentens verlaufen geringfügig, die Vereinigung mit Maleinsäureanhydrid wesentlich rascher als beim Hexachlorcyclopentadien. Die beim Hexachlorcyclopentadien klare inverse Aktivitätsfolge ist beim 5.5-Dimethoxyderivat nicht mehr so eindeutig. Dimethoxytetrachlorcyclopentadien scheint offensichtlich zwischen elektronenarmen und elektronenreichen Dienen eine Mittelstellung einzunehmen. Zwar übertrifft auch hier das Cyclopentadien, nicht aber mehr das Cyclopenten, das Maleinsäureanhydrid; der Unterschied im k_2 -Wert zwischen Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid ist auf den Faktor 22 zusammengeschrunpft. Beim Hexachlorcyclopentadien beträgt der aus den Aktivierungsparametern für 85.4° errechnete Faktor 1140. Die p-substituierten Styrole zeigen keinen gerichteten Substituenteneinfluß mehr. Sowohl p-Nitro- als auch p-Methoxystyrol addieren

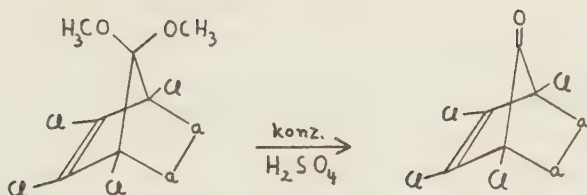
Tab.9 Umsetzung von 5.5-Dimethoxy-tetrachlorcyclopentadien mit verschiedenen Dienophilen bei 85.4° in Dioxan.
(In Klammern $k_2 \cdot 10^6$ -Werte entsprechender Umsetzungen des Hexachlorcyclopentadiens, aus den Aktivierungsparametern errechnet.)

Nr.	Dienophil	$10^6 \cdot k_2$ (l/Mol·Sek.)	
1	Cyclopentadien	2 120	(1 740)
2	p-Nitrostyrol	165	
3	p-Methoxystyrol	148	
4	Styrol	118	(70.8)
5	Maleinsäureanhydrid	95	(1.52)
6	Äthylvinyläther	16	
7	Cyclopenten	6	(4.88)

sich etwas rascher als Styrol selbst. Daß sowohl elektronenanziehende wie auch elektronenliefernde Substituenten an der Dienophil Doppelbindung die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ist überraschend. Vielleicht tritt bei Dienen, die eine Mittelstellung einnehmen, die Bindungspolarisierbarkeit des π -Systems der Dienophil Doppelbindung durch Substituenten als reaktionsbeschleunigender Effekt in den Vordergrund; eine Erhöhung der Polarisierbarkeit sollte unabhängig von der elektronischen Natur der Liganden die Additions geschwindigkeit erhöhen. Das gleiche Phänomen wurde auch bei 1.3-dipolaren Additionen des Phenylazids gefunden⁴⁴).

b) Struktur der Addukte.

Die Struktur der Addukte gründet sich wie beim Hexachlorcyclopentadien auf analytische und spektrale Befunde. Daneben ließ sie sich in einigen Fällen durch Verseifen mit kalter konz. Schwefelsäure zu den winkelgespannten bicyclischen Ketonen⁴⁵) chemisch streng beweisen (s.S.33). Diese Ketone besitzen eine charakteristische sehr kurzweilige Carbonylbande bei 5.5-5.65 μ ⁴⁶). Beim Erhitzen lassen sie sich unter Kohlenstoffmonoxydabspaltung in bekannte Tetrachlorbenzolabkömmlinge überführen⁴⁵). Auch für die



Umsetzungen des Dimethoxytetrachlorcyclopentadiens ist es aus sterischen Gründen naheliegend, eine bevorzugte endo-Addition anzunehmen. Im Fall des Cyclopentadienadduktes wurde sie streng bewiesen^{46,45)}. Bei allen in Tab. 9 untersuchten Reaktionen ließen sich in den präparativen Ansätzen keine Isomeren isolieren.

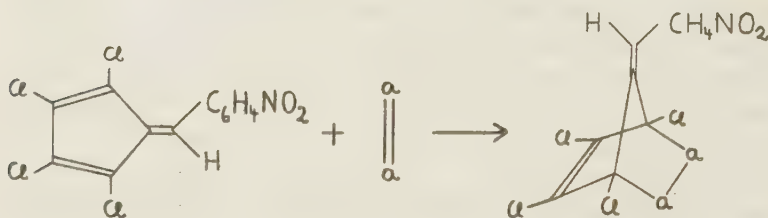
3) Übersicht über weitere Diels-Alder Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.

Handelt es sich bei den oben (unter 1 und 2) beschriebenen Fällen um Einzelreaktionen oder um ein allgemein gültiges Prinzip ? Die Vereinigung elektronenarmer Diene mit elektronenreichen Dienophilen, Enoläthern und Enaminen, sollte zu neuen, präparativ interessanten Verbindungen führen und den Anwendungsbereich der Diels-Alder Reaktion noch erheblich ausweiten. Eine Durchsicht der Literatur förderte weitere Beispiele zu Tage.

Die bei 3,6-disubstituierten 1,2,4,5-Tetrazinen aufgefundenen abnormen Dienophilskalen, die sich zwanglos durch die Annahme einer Diels-Alder Addition mit inversem Elektronenbedarf erklären lassen, wurden bereits S.30 erwähnt.

Im 6-p-Nitrophenyl-1,2,3,4-tetrachlorfulven ist das Diensystem sicher stark an Elektronen verarmt. Eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid konnte nicht erzwungen werden⁴⁷⁾. Erhitzte man dagegen 10 mg des Fulvens in 3 ccm Dioxan mit jeweils dem gleichen molaren Überschuß an Cyclopentadien, Styrol, Cyclopenten und Maleinsäureanhydrid in Ampullen auf 130°, so hatte sich die Probe mit Cyclopentadien in wenigen Minuten, die mit Styrol in etwa einer halben Stunde und die mit Cyclopenten in einigen Stunden bis auf einen schwach gelblichen Ton entfärbt, während die Ampulle mit Maleinsäureanhydrid auch nach mehrtägigem Erhitzen keine Aufhellung der rostroten Reaktionslösung

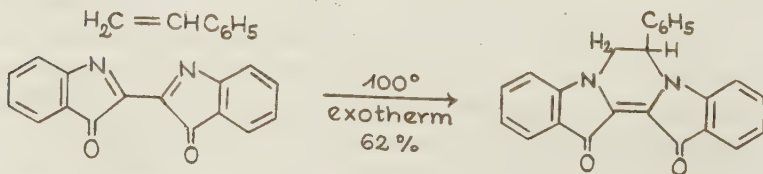
zeigte (Farbe des Fulvenderivats). Die Restfarbe der übrigen Verbindungen entsprach dem bei einer Diels-Alder Addition resultierenden p-Nitrostyrolchromophor. Leider gelang es nicht, die zu erwartenden Addukte zu isolieren. Alle präparativen Versuche führten zu viskosen Ölen, die recht genau die UV-Absorption des p-Nitrostyrols besaßen. Vielleicht handelte es sich bei den Reaktionsprodukten um ein Gemisch der Struktur- und Stereoisomeren (Abb.). Mit



Cyclopentadien als Dienophil wurde auch eine UV-spektrometrische Kinetik bei 60° vermessen. Unter der Annahme, daß die verbleibende Restextinktion dem Addukt zugehörig ist, verlief die Reaktion bis über 90 proz. Umsatz nach der 2. Reaktionsordnung ($k_2 \cdot 10^6 = 215$ (l/Mol·Sek)).

Eigene Versuche, elektronenreiche oder elektronenarme Dienophile an Tetracyanofuran⁴⁸) zu addieren, mißlingen.

In der Literatur konnten noch weitere Beispiele gefunden werden, die auf eine Diels-Alder Reaktion mit inversem Elektronenbedarf hindeuten; allerdings fehlt in allen Fällen eine eindeutige mechanistische Zuordnung.



So vereinigt sich Dehydroindigo leicht mit einfachen Olefinen, nicht aber mit Maleinanhydrid, zu strukturell gesicherten

1.4-Additionsverbindungen⁴⁹⁾. Ebenso reagieren α , β -ungesättigte Carbonylverbindungen wie Acrolein mit elektronenreichen Olefinen, Enoläthern⁵⁰⁾ und Enaminen⁵¹⁾ bevorzugt unter 1.4-Addition, während eine Addition von Maleinsäureanhydrid mißlingt. L.HORNER und Mitarb.⁵²⁾ fanden kürzlich im o-Chloranil ein weiteres Dien, das bevorzugt mit einfachen Olefinen reagiert. Je nach Art der Struktur der Dienophilkomponente erfolgt eine Anlagerung am endo-cyclischen Diensystem oder an der o-Diketogruppierung. Kernsubstituierte Tetraphenylcyclopentadienone liefern für die Anlagerung des Phenylpropiolsäuremethylesters eine inverse Substituentenabhängigkeit. Dies wurde durch kinetische Versuche gezeigt⁵³⁾.

VI. Die Lösungsmittelabhängigkeit von Diels-Alder Reaktionen.

1) Kinetische Daten für Diels-Alder Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Im Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit einer Reaktion findet man einen wichtigen Hinweis auf die Art des Übergangszustandes. Die auf S. 2 für die Diels-Alder Reaktion skizzierten Mechanismen sollten sich durch einen verschieden starken Einfluß des Solvens auf die Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden.

Die Mehrzentrenreaktion, bei der beide Bindungen gleichzeitig, wenn auch möglicherweise prozentual verschieden rasch geschlossen werden, kann im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand zu keiner bedeutenden Ladungstrennung führen. Grund- und Übergangszustand müssen also annähernd gleiche Polarität besitzen. Der Lösungsmiteleinfluß wird deshalb klein sein.

Für die Zweistufenreaktion gibt es zwei Wege, einen mit einer biradikalischen, einen mit einer ionischen Zwischenstufe. Beim Zweistufenmechanismus mit biradikalischer Zwischenstufe wird man ebenso wie bei anderen radikalischen Reaktionen⁵⁴⁾ nur einen geringen Einfluß des Solvens erwarten dürfen. Im Fall einer ionischen Zwischenstufe wird dagegen ein der Zwischenstufe sicher sehr ähnlicher, stark polarer Übergangszustand durchlaufen. Die Additions-

geschwindigkeit müßte hier also mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stark ansteigen.

Tabellen 10, 11 und 12 zeigen die Abhängigkeit der RG-Konstanten verschiedener Diels-Alder Reaktionen vom Lösungsmittel.

Tab.10 Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln bei 85.4° .

Nr.	Lösungsmittel	$10^5 \cdot k_2^{1)}$
1	Dimethylformamid	11.1
2	Nitrobenzol	10.2
3	Benzoesäureäthylester	9.53
4	Dioxan	6.85
5	Toluol	6.62

1) In (1/Mol·Sek.)

Die Kinetiken mit Cyclopentadien und 9.10-Dimethylantracen wurden UV-spektrophotometrisch, die mit Hexachlorcyclopentadien dilatometrisch vermessen.

Sieht man vom k_2 -Wert in Dichloressigsäure ab (Tab.11), so sind die durch Lösungsmittelvariation hervorgerufenen Geschwindigkeitsänderungen in allen Beispielen recht gering und nicht mit einem sehr polaren Übergangszustand vereinbar ⁵⁵⁾. In Tabelle 11 erhielt man mit dem Faktor 8 den größten Unterschied in den k_2 -Werten.

2) Diskussion der kinetischen Daten.

Vergleicht man die gefundenen k_2 -Werte mit der Polarität der Lösungsmittel, die Funktion $D-1/2D+2$ (D = Dielektrizitätskonstante) bietet beispielsweise ein Maß dafür ⁵⁶⁾, so findet man in Tab.10 und 12 noch eine gewisse Parallelität, in Tab.11, sie enthält mehr kinetisches Material, eine Reihe von Widersprüchen. Unter den "langsamsten" Lösungsmitteln findet man solche mit sehr hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z.B. Acetonitril, Dimethylformamid und Aceton. Die Addition verläuft in Dimethylsulfoxyd ($D = 48.9$) und

Tab.11 Umsetzung von 9.10-Dimethylantracen mit Fumarsäuredinitril in verschiedenen Lösungsmitteln bei 85.0°.

Nr.	Lösungsmittel	$10^3 \cdot k_2$ (1/Mol·Sek.)	E_A ¹⁾	log A	$\Delta H^{\#1)$	$\Delta S^{\#}$
1	Dichloressigsäure	415	11.0	6.32	10.2	-32
2	Bromoform	~ 21	-	-	-	-
3	Chloroform	21.7	10.8	4.95	10.5	-37
4	Essigsäure	20.4	-	-	-	-
5	Methanol	19	-	-	-	-
6	Äthanol	16.4	-	-	-	-
7	Tetrachlormethan	15.0	-	-	-	-
8	Methylenchlorid	13.7	11.4	5.11	10.7	-38
9	1.2-Dichloräthan	13.6	-	-	-	-
10	Nitromethan	12.3	-	-	-	-
11	Acetonitril	9.00	-	-	-	-
12	Pyridin	7.90	-	-	-	-
13	Dioxan	6.55	12.3	5.35	11.6	-36
14	Dimethylsulfoxyd	6.50	12.2	5.26	11.6	-36
15	Dimethylformamid	4.25	-	-	-	-
16	Triäthylamin	4.2	-	-	-	-
17	Aceton	3.91	13.3	5.70	12.70	-34
18	1.2-Dimethoxyäthan	2.85	-	-	-	-

1) In kcal/Mol

Tab. 12 Umsetzung von Cyclopentadien mit trans-Dibenzoyläthylen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 40.0°.

Nr.	Lösungsmittel	$10^2 \cdot k_2$ (1/Mol·Sek.)
-----	---------------	----------------------------------

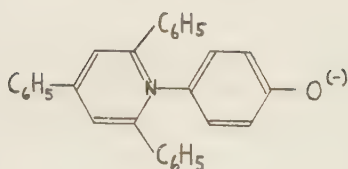
1	Methanol	14.6
2	Nitromethan	6.50
3	Methylenchlorid	4.85
4	Dioxan	3.84

Dioxan ($D = 2.27$), die sich in der Dielektrizitätskonstanten erheblich unterscheiden, gleich rasch. Dagegen zählen die chlorierten Kohlenwasserstoffe, 1.2-Dichloräthan, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform bei der Reaktion des 9.10-Dimethylantracens mit Fumarsäuredinitril zu den Lösungsmitteln, in denen die Addition mit am raschesten verläuft. Da auch bei der Anlagerung der Cyanäthylene an Anthracen ²¹⁾, nicht aber bei der Addition von trans-Dibenzoyläthylen an Cyclopentadien dieses Phänomen auftritt, handelt es sich hier vielleicht um einen spezifischen Einfluß der Halogenkohlenwasserstoffe auf die Addition der Cyanäthylene.

Mit am stärksten werden die RG-Konstanten auch durch protonenaktive Lösungsmittel wie Äthanol, Methanol und Essigsäure angehoben. Den im Rahmen der sonstigen Effekte mit dem Faktor 20 enorme Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in Dichloressigsäure kann man einer schwachen Säurekatalyse zuschreiben. A.WASSERMANN und Mitarbb. ⁵⁷⁾ fanden für die Addition von p-Benzochinon an Cyclopentadien und für die Cyclopentadiendimerisierung ebenfalls eine Katalysewirkung von halogenierten Essigsäuren.

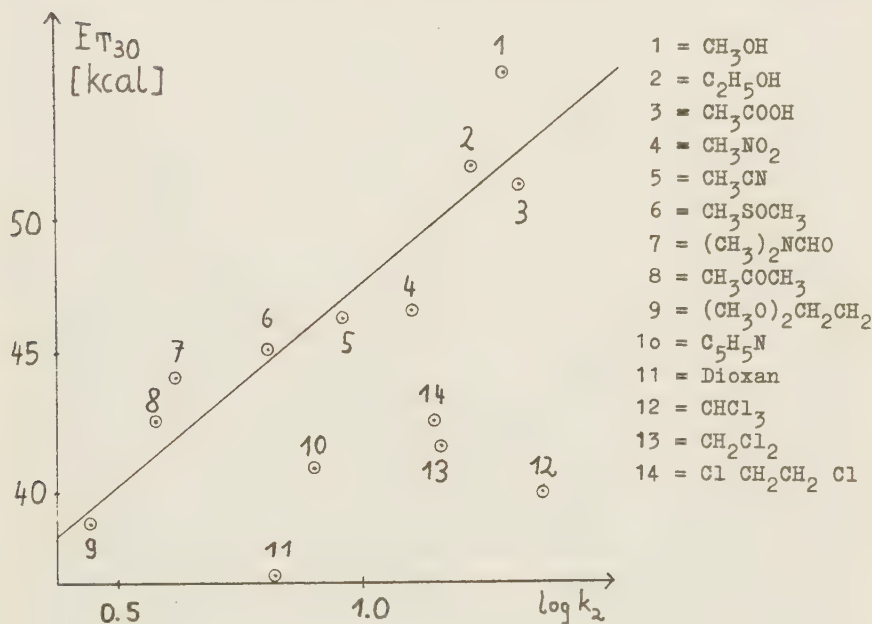
Daß die aus den Dielektrizitätskonstanten erschließbaren Werte der Solvatationskraft die Lösungsmittleigenschaften nur recht unbefriedigend repräsentieren, ist in der Literatur bekannt und führte zur Aufstellung neuer Solvensparameter. So beschreiben die von S.WINSTEIN ⁵⁸⁾ aus Solvolysengeschwindigkeiten abgeleiteten Y-Werte und die von E.KOSOWER ⁵⁹⁾ aus spektroskopischen Daten bestimmten Z-Werte wesentlich besser den Einfluß eines Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. J.A.BERSON ¹⁴⁾ fand in den aus dem Verhältnis der endo- zur exo-Addition von Acrylestern an Cyclopentadien in Abhängigkeit vom Solvens abgeleiteten Ω -Werten ein weiteres Kriterium. K.DIMROTH und Mitarbb. ⁶⁰⁾ untersuchten vor kurzem, analog zu E.M.KOSOWER, den Einfluß einer sehr großen Zahl von Lösungsmitteln auf die längstwellige Absorptionsbande von 2.4.6-Triphenylpyridinium-N-phenolbetain (s.S.39). Die $E_{T\ 30}$ -Werte von K.DIMROTH stehen mit den Y, Z und Ω -Werten in linearem Zusammenhang.

Das von K.Dimroth erschlossene reichhaltige Material gestattet es, für 14 der in Tab.11 untersuchten 17 Lösungsmittel die Abhängigkeit des $\log k_2$ von $E_{T\ 30}$ zu prüfen. Abb. 3 zeigt nur für einen Teil der Lösungsmittel einen linearen Zusammenhang; die Einzeich-



nung im $E_{T\ 30}/\log k_2$ -Diagramm entbehrt dabei nicht der Willkür. Pyridin, Dioxan und die halogenierten Kohlenwasserstoffe weichen deutlich von der Geraden ab. Ein Auftragen gegen die übrigen Lösungsmittelparameter bringt keine Verbesserung.

Abb.3 Auftragung von $\log k_2$ der Umsetzungen in Tab.11 gegen $E_{T\ 30}$ nach K.DIMROTH



Der geringe Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Diels-Alder Reaktion bietet ein gutes Argument gegen einen ionischen Zweistufenmechanismus. Man könnte noch annehmen, daß sich die bei einem polaren Zweistufenmechanismus auftretenden Ladungen innermolekular ohne Mitwirkung des Solvens in einem Ionenpaar stabilisieren. Aber selbst eine solche von J.F.BUNNETT

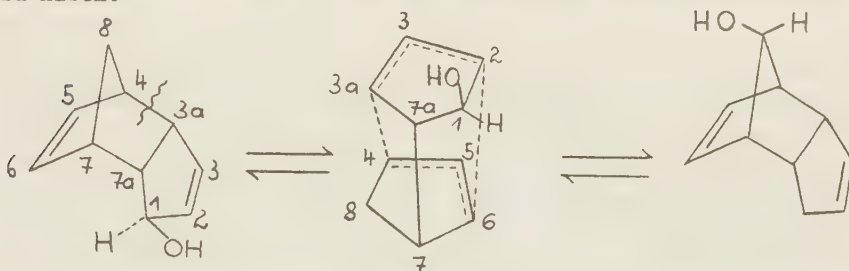
(Lit. 61) bei der nucleophilen aromatischen Substitution diskutierten "built in solvation" sollte man noch einen größeren Einfluß des Lösungsmittelkäfigs erwarten.

Zwischen einer Mehrzentrenreaktion und einer Zweistufenreaktion mit radikalischer Zwischenstufe kann man auf Grund der Lösungs- mittelabhängigkeit der RG-Konstanten allerdings nicht unterscheiden.

VII. Zum Mechanismus der Diels-Alder Reaktion.

Die Frage, ob die zwei neuen Bindungen zwischen Dien und Dienophil sich gleichzeitig oder in zwei zeitlich getrennten Schritten schließen, wurde gerade in den letzten Jahren wieder rege diskutiert (die Mechanismen wurden bereits auf Seite 2 skizziert).

R.B. WOODWARD und Th.J. KATZ ³⁾ glaubten, in der für 1-Hydroxydicyclopentadien aufgefundenen thermischen Umlagerung ein Argument für einen zweistufigen Ablauf der Diels-Alder Reaktion gefunden zu haben.

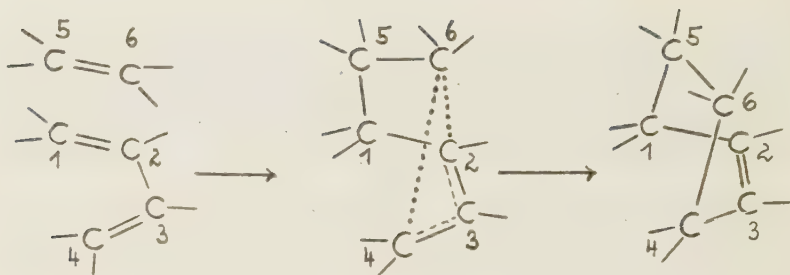


α -1-Hydroxydicyclopentadien steht bei 140° mit etwa 50 Prozent des 8-syn-Hydroxyisomeren im Gleichgewicht. Da diese Reaktion bei Verwendung optisch aktiven Materials unter völliger Erhaltung der optischen Aktivität abläuft, muß eine Spaltung in Cyclopentadien und Hydroxycyclopentadien ausgeschlossen werden. Auch sollte man in diesem Fall die Dimeren dieser Bruchstücke isolieren können.

Eine den experimentellen Befund erklärende mechanistische Deutung bietet die Annahme, daß nur eine Bindung (3a-4) zwischen den Komponenten aufgebrochen wird und sich gleichzeitig eine neue Bindung (2-6) ausbildet. Eine Bindung (3a-4) zwischen den beiden Dieneinheiten wird also unter milden Bedingungen bereits gespalten, während die zweite (7-7a) erst bei erhöhter Temperatur gelöst wird.

Auf Grund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität forderten R.B. WOODWARD und Th.J. KATZ für die Diels-Alder Additionen einen "two-stage" Mechanismus. Dien und Dienophil nähern sich in parallelen Ebenen, wobei sich primär nur eine Bindung (C1-C5) bildet; die Stereospezifität bleibt durch "secondary attractive forces" (punktierte Linien zwischen C6 und C2 bzw. C4)

garantiert.



Diese mechanistische Auffassung blieb nicht unwidersprochen^{4,62}). Man kann die stereospezifische Umlagerung des α -1-Hydroxydicyclopentadiens auch als Spezialfall der Cope-Umlagerung⁶³) ansehen; bislang besteht keine mechanistische Notwendigkeit für die Cope-Umlagerung eine Delle im Energieprofil, d.h. einen zweistufigen Ablauf, zu postulieren. Eine der Woodward-Umlagerung analoge stereospezifische Umlagerungsreaktion wurde auch beim Methacroleindimeren gefunden⁶⁴). Eine Reihe weiterer Umlagerungen an Diels-Alder Addukten verlaufen unter gleichzeitiger Spaltung beider Bindungen zwischen den Komponenten²); dies bedeutet für die mechanistische Verallgemeinerung des Woodward-Schemas eine Einschränkung. Für die endo-exo Isomerisierung des Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid Addukts⁶⁵) konnte kürzlich von J.D.ROBERTS und J.E.BALDWIN⁶⁶) gezeigt werden, daß zwischen der über Retro-Diels-Alder Reaktion verlaufenden Umlagerung und der innermolekularen Isomerisierung kein mechanistischer Zusammenhang besteht.

Ein Zweistufenmechanismus mit radikalischer Zwischenstufe läßt sich für die Diels-Alder Reaktion nur mit der Zusatzhypothese, daß die freie Drehbarkeit für die Zwischenstufe aufgehoben oder die Folgereaktion sehr rasch ist, aufrecht erhalten.

C.H.WALLING und J.PEISACH⁶⁷) bestimmten aus der Druckabhängigkeit der Dimerisierungsgeschwindigkeit des Isoprens das Aktivierungsvolumen $\Delta V^\ddagger$. Da hier $\Delta V^\ddagger$ gerade der Hälfte der Gesamtvolumenabnahme entsprach, glaubten sie auf einen biradikalischen

Zweistufenmechanismus schließen zu können. Bereits für die Dimerisierung von Cyclopentadien konnte aber kein eindeutiger Schluß mehr gezogen werden ⁵⁾. Der Aussagewert solcher Hochdruckuntersuchungen wird vorerst noch durch die damit verbundenen experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten stark eingeschränkt (Lit.68).

Ein Nachweis einer biradikalischen Zwischenstufe mit Triplettnatur ist bisher nicht gelungen. Verbindungen, die Singulett-Triplett-Übergänge katalysieren, sind ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Additionen ⁴⁾. Die Verschiedenheit der Cyclopentadiendimerisierungsprodukte bei der thermischen Reaktion und der photoinduzierten, die über Triplettzustände verläuft, bietet ein starkes Argument gegen eine Triplettzwischenstufe.

Am zwanglosesten lassen sich bis jetzt die aus Experimenten gewonnenen Informationen über den Mechanismus der Diels-Alder Reaktion durch einen Mehrzentrenprozeß deuten.

Die stereoselektive cis-Addition folgt unmittelbar aus einem Einstufenprozeß. Die stark negativen Aktivierungsentropien, die geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Lösungsmiteleinflüssen sowie die geringe Beeinflussung durch p-Substituenten in Dienen ⁶⁹⁾ und Dienophilen sprechen für einen hochgeordneten Übergangszustand mit geringer Ladungstrennung, wie ihn der Synchronmechanismus vorsieht. Die Ähnlichkeit der kinetischen Erscheinungen in der Vielzahl der untersuchten Fälle und die Umkehrbarkeit der Substituenteneinflüsse in dem Dien und Dienophil in der inversen Diels-Alder Reaktion fordern einen gemeinsamen Mechanismus für alle untersuchten Diels-Alder Reaktionen. Die kinetischen und stereochemischen Befunde entsprechen weitgehend denen der 1.3 dipolaren Additionen ³⁸⁾. Die Frage, ob die Komponenten für die Bildung des Addukts einen "charge-transfer" Komplex durchlaufen, wurde öfter diskutiert ²⁴⁾. Die bevorzugte endo-Addition, die während der Reaktion manchmal auftretenden Färbungen und der Zusammenhang zwischen steigender Dienophilreaktivität und Akzeptorstärke bei der Bildung von "charge transfer" Komplexen bieten diese Möglichkeit an. Kinetisch kann man grundsätzlich die Alternative, daß der "charge-transfer" Komplex als Konkurrenzreaktion der Diels-Alder Reaktion, die aber nicht zum Reaktionserfolg führt, auftritt, nicht ausschließen ²⁵⁾.

Zusammenfassung.

Die kinetische Untersuchung der Reaktivität verschiedener Dienophile gegenüber Cyclopentadien erbrachte einen beträchtlichen Einfluß der Substituenten an der Dienophildoppelbindung auf die RG-Konstante der Diels-Alder Addition. Von cis-trans-isomeren Dienophilenpaaren ist das trans-Isomere reaktiver; Doppelbindungs-dienophile addieren sich rascher als die entsprechenden Dreifachbindungs-dienophile. Die Addition der cis-Dienophile, Maleindinitril und Maleinsäuredimethylester, verlief mit geringerer Stereoselektivität als in der Literatur berichtet. Das unsymmetrische trans-Dienophil Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen liefert entgegen Literaturbefunden mit Cyclopentadien Isomerengemische.

Bei einer kinetischen Untersuchung der Diels-Alder Additionen der elektronenarmen Diene, Hexachlor- und 5.5-Dimethoxytetrachlor-cyclopentadien, wurde eine interessante Umkehr der Dienophilreaktivität festgestellt. Die Diels-Alder Reaktion wird nicht nur von elektronenliefernden Substituenten im Dien und elektronenanziehenden Liganden im Dienophil("Alder-Regel"), sondern auch bei der umgekehrten Substituentenanordnung, elektronenanziehende Gruppen im Dien und elektronenliefernde Substituenten im Dienophil, beschleunigt.

Daß die untersuchten 1.4-Additionen vom Typ der Diels-Alder Reaktion mit ziemlicher Sicherheit alle nach dem gleichen Mechanismus erfolgen, zeigen die stets gefundenen stark negativen Aktivierungsentropien und die in allen Fällen beobachtete geringe Lösungsmittelabhängigkeit.

Die gewonnenen kinetischen und stereochemischen Erkenntnisse lassen sich am zwanglosesten mit einem Ablauf der Diels-Alder Reaktionen über einen Mehrzentrenprozeß erklären.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Reinigung der verwendeten Lösungsmittel

1. Methylenchlorid: Nach viermaligem Waschen mit Wasser trocknete man über P_2O_5 und fraktionierte an einer wirksamen Kolonne; Sdp. $39^\circ/720$ Torr, $n_D^{20} = 1.4244$ (Lit.⁷⁰); Sdp. $39.9^\circ/760$ Torr, $n_D^{20} = 1.4246$).
2. Bromoform: Nach viermaligem Waschen mit konz. Schwefelsäure, verd. Natriumhydroxydlösung und Wasser wurde über Calciumchlorid getrocknet und feinfraktioniert; Sdp. $44.5-45^\circ/10$ Torr, $n_D^{15} = 1.6007$ (Lit.⁷⁰); $n_D^{15} = 1.6005$).
3. Chloroform: Die Reinigungsoperationen waren die gleichen wie beim Bromoform; nach Trocknung über P_2O_5 destillierte das Lösungsmittel bei $60-60,5^\circ/720$ Torr, $n_D^{15} = 1.4484$ (Lit.⁷⁰); Sdp. $61.1^\circ/760$ Torr, $n_D^{15} = 1.4486$).
4. Tetrachlorkohlenstoff: Das Solvens wurde mit Chlor gesättigt dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei die Chlorfarbe bestehen blieb. Nach dem Waschen mit 2n NaOH und Wasser trocknete man über P_2O_5 und fraktionierte. Sdp. $76^\circ/720$ Torr, $n_D^{20} = 1.4602$ (Lit.⁷⁰); Sdp. $76.7^\circ/760$ Torr, $n_D^{20} = 1.4603$). Das Lösungsmittel zeigte im Kernresonanzspektrum keine CH-Signale.
5. 1,2-Dichloräthan wurde über P_2O_5 getrocknet und zweimal feinfraktioniert; Sdp. $83.7^\circ/715$ Torr, $n_D^{15} = 1.4475$ (Lit.⁷⁰); Sdp. $83.4^\circ/760$ Torr, $n_D^{15} = 1.4476$).
6. Methanol: Der Alkohol wurde mit amalgamiertem Magnesium absolutiert und fraktioniert destilliert. Sdp. $65^\circ/715$ Torr, $n_D^{20} = 1.3287$ (Lit.⁷⁰); Sdp. $64.5^\circ/760$ Torr, $n_D^{20} = 1.3286$).
7. Äthanol: Nach Absolutieren mit Natrium und Phtalsäurediäthylester ging der feinfraktionierte Alkohol bei $77.5^\circ/720$ Torr über (Lit.⁷⁰); Sdp. $78.3^\circ/760$ Torr).
8. Essigsäure: Man kochte unter Rückfluß über festem Kaliumperman-

- ganat bis seine Farbe bestehen blieb, fraktionierte zwischen 114-116°/720 Torr und fror zweimal fraktioniert aus. Schmp. 15-16°, $n_D^{20} = 1.3720$ (Lit.⁷⁰): Schmp. 16°, $n_D^{20} = 1.3716$).
9. Dichloressigsäure: Ein Präparat der Firma Schuchardt, München, wurde i.Vak. bei 23 Torr destilliert, das Destillat zweimal fraktioniert ausgefroren; Schmp. 13° (Lit.⁷¹): Schmp. 13.5°).
10. Pyridin wurde durch Kochen über festem Kaliumpermanganat von Methylhomologen befreit, anschließend über festem KOH getrocknet und feinfraktioniert; Sdp. 115°/720 Torr, $n_D^{20} = 1.5100$ (Lit.⁷⁰): Sdp. 115.5°/760 Torr, $n_D^{20} = 1.5100$).
11. Triäthylamin: Nach Trocknung über festem KOH und Calciumhydrid fraktionierte man von diesem Trocknungsmittel ab; Sdp. 88.5°/722 Torr, $n_D^{20} = 1.4009$ (Lit.⁷⁰): Sdp. 89.3°/760 Torr, $n_D^{20} = 1.4010$).
12. Nitromethan: Nach Waschen mit 5 proz. Schwefelsäure, Wasser und verd. Natriumhydrogencarbonatlösung wurde über CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet und feinfraktioniert; Sdp. 100°/715 Torr, $n_D^{20} = 1.3819$ (Lit.⁷⁰): Sdp. 101°/760 Torr, $n_D^{20} = 1.3819$).
13. Nitrobenzol wurde 3 Tage mit KOH-Plättchen auf der Maschine geschüttelt und über eine 40 cm lange, mit Raschig-Ringen gefüllte Vakuummantel-Kolonnen feinfraktioniert. Die Fraktion mit Sdp. 82-82.5°/10 Torr wurde anschließend dreimal fraktioniert ausgefroren.
14. Acetonitril wurde solange über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und abdestilliert, bis das Trockenmittel farblos blieb; Sdp. 80-80.5°/720 Torr, $n_D^{20} = 1.3441$ (Lit.⁷⁰): Sdp. 81.6°/760 Torr, $n_D^{20} = 1.3441$).
15. 1,2-Dimethoxyäthan: Man schüttelte das Lösungsmittel 2 Tage über einer Natriumsuspension, dekantierte vom Metall ab und fraktionierte von Calciumhydrid ab; Sdp. 84°/720 Torr, $n_D^{20} = 1.3805$ (Lit.⁷²): Sdp. 84-85°).
16. Dioxan wurde wie bei W.STUMPF⁷³) beschrieben, durch Kochen mit verd. Salzsäure, Schütteln mit festem KOH und zweimalige Feinfraktionierung über geschmolzenem Natrium unter Stickstoff gereinigt; Sdp. 100°/720 Torr, $n_D^{20} = 1.4221$ (Lit.⁷⁰): Sdp. 101°/760 Torr, $n_D^{20} = 1.4224$). Das Solvens besaß die bei Lit.⁷⁰

für spektralreines Dioxan geforderten optischen Eigenschaften.

17. Toluol: Nach Rückflußkochen über festem Aluminiumchlorid wurde abdestilliert, mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und feinfraktioniert; Sdp. $110^{\circ}/720$ Torr, $n_D^{20} = 1.4957$ (Lit. ⁷⁰⁾: Sdp. $110.6^{\circ}/720$ Torr, $n_D^{20} = 1.4969$).
18. Aceton: Nach Rückflußkochen über festem Kaliumpermanganat wurde über festem Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert; Sdp. $55^{\circ}/720$ Torr, $n_D^{20} = 1.3588$ (Lit. ⁷⁰⁾: Sdp. $56.2^{\circ}/760$ Torr, $n_D^{20} = 1.3588$).
19. Benzoessäureäthylester: Der Ester wurde durch zweimalige fraktionierte Destillation an einer wirksamen Kolonne gereinigt; Sdp. $85^{\circ}/10$ Torr (Lit. ⁷⁰⁾ $212^{\circ}/760$ Torr. $n_D^{20} = 1.50519$)
20. Dimethylformamid wurde wie bei Lit. ⁷⁴⁾ beschrieben durch azeotrope Destillation mit Benzol von Wasser befreit; Sdp. $151.5-152^{\circ}/720$ Torr, $n_D^{25} = 1.4283$ (Lit. ⁷⁰⁾: Sdp. $153^{\circ}/760$ Torr, $n_D^{25} = 1.4269$).
21. Dimethylsulfoxyd ließ sich wie bei Lit. ⁷⁵⁾ beschrieben reinigen; Sdp. $87^{\circ}/27$ Torr, $n_D^{20} = 1.4772$ (Lit. ⁷⁵⁾: Sdp. $189^{\circ}/760$ Torr, $n_D^{20} = 1.4783$).

II. Darstellung und Reinigung der verwendeten Diene.

1. Cyclopentadien: Das durch thermische Spaltung aus Dicyclopentadien gewonnene monomere Cyclopentadien wurde mehrfach feinfraktioniert; Sdp. $39.5^{\circ}/720$ Torr, $n_D^{20} = 1.4432$ $\epsilon_{242.5} = 3250 \pm 60$ (in Dioxan). Lit. ⁷⁶⁾: Sdp. $39.4-40.2^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4437$. Für alle Versuche wurde frisch destilliertes Cyclopentadien verwendet.
2. Hexachlorcyclopentadien: Das technische Produkt der Farbenfabriken BAYER besaß nach mehrmaliger Vakuumfraktionierung Sdp. $104^{\circ}/10$ Torr, $n_D^{20} = 1.5642$ und $\epsilon_{325} = 1610$ (in Dioxan). Lit. ³⁷⁾: Sdp. $108^{\circ}/10$ Torr, $n_D^{20} = 1.5647-1.5652$.

7.733 mg Substanz 6.265 mg CO₂ 0.067 mg H₂O
 28.5 mg Substanz 6.28 ccm 1/10 n AgNO₃
 C₅Cl₆ (272.8) Ber. C 22.01 H 0.00 Cl 77.99
 Gef. C 22.11 H 0.10 Cl 78.10

3. 5.5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien: Das aus Hexachlorcyclopentadien durch Behandeln mit methanolischer Kalilauge in 65 proz. Ausbeute zugängliche Dimethoxyderivat zeigte nach mehrfacher Fraktionierung im Vakuum einen Sdp. 114-115°/11 Torr, $n_D^{20} = 1.5289$ und UV-Maxima bei 210m μ und 310 m μ ($\xi = 2560$) mit dem Minimum bei 265 m μ ($\xi = 630$) in Dioxan. Lit.⁷⁷⁾: Ausbeute 67 proz. d. Th. Sdp. 108-110°/11 Torr, $n_D^{20} = 1.5287$.

5.529 mg Substanz 6.384 mg CO₂ 1.040 mg H₂O
 C₇H₆Cl₄O₂ (263.9) Ber. C 31.85 H 2.29
 Gef. C 31.51 H 2.10

4. Cyclohexadien-(1.3) : Das durch zweifache Bromwasserstoffeliminierung aus 1.2-Dibromcyclohexan gewonnene Dien⁷⁸⁾ ließ sich durch präparative Gaschromatographie³³⁾ (8 m Säule, 1.2-Bis- (-cyanäthoxy)-äthan auf Kieselgur, 50°, 130 ccm H₂/Min.) rein isolieren. Es besaß ein Absorptionsmaximum $\xi_{260} = 4800 \pm 150$ in Dioxan. Für die Kinetiken wurde in der Regel das durch fraktionierte Destillation erhaltene, mit Cyclohexen und Benzol verunreinigte Cyclohexadien (laut Molextinktionsbestimmung 79 proz.) verwendet.

5. 9.10-Dimethylantracen wurde durch zweimalige VILSMEYER Reaktion⁷⁹⁾ und KISHNER - WOLFF Reduktion⁸⁰⁾ aus Anthracen dargestellt. Das Präparat reinigte man an neutralem Aluminiumoxyd (stand. nach BROCKMANN) mit Benzol/Petroläther (1:1) und durch anschließendes dreimaliges Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch; Schmp. 182-84°.(Lit.⁸⁰⁾: 183.5-184.5.) Die Absorptionsmaxima (in Dioxan) bei 401, 379 und 360 m μ besaßen Molextinktionen von 10 100, 10 300 und 6 150.

III. Darstellung und Reinigung der verwendeten Dienophile.

1. p-Methoxystyrol: Bei der Chloräthylierung von Anisol und anschließenden Chlorwasserstoff-Eliminierung bildete sich ein Rohprodukt, das auch o-Methoxystyrol enthielt. Durch mehrmaliges fraktioniertes Auftauen erreichte das Präparat die in der Lit.⁸¹⁾ angegebenen physikalischen Daten: Schmp. + 2°, $n_D^{15} = 1.5643$. Eine nach A.KLAGES⁸²⁾ aus Anisaldehyd durch Grignad-Addition in 49 proz. Ausbeute erhaltene Probe war praktisch analysenrein und im IR-Spektrum bis auf eine kleine fehlende Bande bei 13.3µ mit dem nach Lit.⁸¹⁾ gewonnenen Präparat identisch.

3.329 mg Substanz	9.879 mg CO ₂	2.190 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₀ O (134.2)	Ber. C 80.56	H 7.51
	Gef. C 80.98	H 7.36
2. cis-Dibenzoyläthylen: Bei mehrtägigem Bestrahlen einer kaltgesättigten Dioxanlösung des trans-Isomeren mit einer 100 Watt Glühlampe schied sich das schwerlösliche cis-Isomere in etwa 70 proz. Ausbeute ab. Wiederholtes Umkristallisieren aus Äthanol ergab ein Präparat vom Schmp. 134.5-136° mit $d_{25}^{259} = 18.700$ (in Dioxan). Lit.⁸³⁾: Schmp. 134°.
3. cis-Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen: Eine gesättigte benzolische Lösung des trans-Isomeren bestrahlte man eine Stunde unter starker Kühlung mit einer UV-Tauchlampe. Das sich in farblosen Kristallen ausscheidende Produkt wurde, nach Behandeln mit Aktivkohle, aus Methanol/Methylenchlorid umgelöst; Schmp. 148-149° (eingetaucht bei 140°), Ausbeute 40 proz. d. Th. (Lit.⁸⁴⁾: Schmp. 149°). In Dioxan zeigte die Verbindung Maxima bei 240 ($\epsilon = 17.300$) und 250 mµ ($\epsilon = 16.900$).
4. 1,1-Dicyanäthylen wurde durch Vakuumfraktionierung aus einer 60 proz. Eisessiglösung der Firma KNAPSACK-GRIESHEIM⁸⁵⁾ gewonnen. Bei der anschließenden Feinfraktionierung ging die reine, extrem feuchtigkeitsempfindliche Verbindung bei 53-53.2°/13 Torr mit $n_D^{21} = 1.4311$ über. Lit.⁸⁶⁾: Sdp. 50.5/10 Torr, $n_D^{20} = 1.4411$. Die spektralphotometrische Gehaltsbestimmung

durch Umsatz mit einem bekannten Überschuß an 9.10-Dimethyl-anthracen in Dioxan ergab in zwei unabhängigen Versuchen eine Reinheit von 98 und 100 Prozent.

5. Tricyanäthylen: Man tropfte zu 15.0 g (81 m Mol) 1-Brom-1.2.2-tricyanäthan in 100 ccm wasserfreiem Äther unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 6.00 g (66 m Mol) Triäthylamin in 50 ccm Äther. Nach Filtration wurde das i. Vak. auf 10 ccm eingeeengte Filtrat durch zweimaliges Eluieren mit wasserfreiem Äther aus einer Säule mit 50 g saurem Aluminiumoxyd (Woelm Akt. I) gereinigt. Das nach Abziehen des Äthers bei Zimmertemperatur verbleibende Tricyanäthylen war leicht zersetzlich. Durch wiederholte Sublimation bei etwa $40^{\circ}/0.05$ Torr wurde Tricyanäthylen in farblosen Kristallen erhalten. In reinem Zustand ist es unter Feuchtigkeitsausschluß gut beständig. Ausbeute 4-5 g (60-65 proz. d. Th.) Schmp. 42° , (Lit.⁸⁷): Schmp. 42°) UV-Absorptionsmaximum $\xi_{238} = 13\ 200$ (in Dioxan).
6. 2.3-Dihydrofuran: Ein Präparat der Badischen Anilin- und Soda-fabrik wurde nach der Vorschrift von D.A.BARR und I.B.ROSE⁸⁸) durch fünfstündiges Kochen über gepulvertem KOH und Feinfraktionierung über Natrium unter Stickstoff gereinigt; Sdp. $53.7^{\circ}/720$ Torr, (Lit.⁸⁸): Sdp. $54.4^{\circ}/764$ Torr). Bei der gaschromatographischen Prüfung (6 m Flexol, 79° , 2.5 at H_2) erwies sich das 2.3-Dihydrofuran als 98 proz.

Die bei den übrigen kinetischen und präparativen Versuchen verwendeten Dienophile wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und gereinigt. Angaben über Literaturzitate, Reinigungsverfahren und Reinheitskriterien finden sich in Tab.13 . Die Dienophile sind in Tab. 13 in der Reihenfolge angeordnet:

Offenkettige monosubstituierte, offenkettige 1.1- und 1.2-disubstituierte, tri- und tetrasubstituierte und cyclische Verbindungen.

Tab. 13 Darstellungsmethoden und Reinheitskriterien für die bei den kinetischen und präparativen Versuchen verwendeten Dienophile.

Nr.	Dienophile	Lit.	Lit. Schmp. °C (Sdp. °C/Torr)	Reinigungsmethode	Schmp. °C (Sdp. °C/Torr)	Weitere Reinheits- kriterien
1	Acrylsäuremethyl- ester	89	(80.0/760)	frakt. Dest.	(78.5/720)	$n_D^{20}=1.4010$; 99 proz. (6m Flexol, 130°, 2at H ₂)
2	Acrylnitril	90	(77/760)	frakt. Dest.	(76-76.5/724)	$n_D^{20}=1.3908$; 99 proz. (6m Flexol, 130°, 2at H ₂)
3	Styrol	91	(130-131/760)	frakt. Dest.	(34.5/17)	$n_D^{20}=1.5445$
4	p-Nitrostyrol	92	21.5	aus Methanol	22-23	$n_D^{20}=1.3200$
5	Äthylvinyläther	93	(35.7/760)	frakt. Dest.	(34-35/720)	gaschromatogr. rein
6	α -Methylstyrol	94	(72/30)	frakt. Dest.	(57.5/15)	
7	β -Methylstyrol	95	(59-62/11)	frakt. Dest.	(68/16)	
8	Fumarsäure	96	287-288	aus Wasser	283-284 Zers.	
9	Fumarsäuredi- methylester	97	103-104	aus Methanol	103-104	
10	Fumarsäuredi- äthylester	98	(98-99/14)	frakt. Dest.	(97-98/13)	$n_D^{20}=1.4398$
11	Acetylendicarbon- säuredimethylester	99	(95-98/19)	frakt. Dest.	(97-98/19)	
12	Maleinsäuredime- thylester	100	(200-204)	frakt. Dest.	(87.5-87.8/11)	$n_D^{20}=1.441$ frei von Maleinsäureanhydrid
13	Fumardinitril	12	95-96	aus Methanol	96.5-97	
14	Maleinsäuredi- nitril	12	31-32	aus Methanol	33.5-35	$220=15200$
15	Fumarylchlorid	101	(62-64/13)	frakt. Dest.	(52.5/11)	$\xi_{230}=11200$ ($\xi_{269}=20000$ $\xi_{Max}^{b.226}$)
16	trans-Dibenzoyl- äthylen	102	109-110	aus Äthanol	109.5-111	

18	trans-Dibenzolsul- fonyläthylen	31	226.5-227	aus Essigsäure	221-222	$\xi_{242.5}=20000$
19	cis-Dibenzolsul- fonyläthylen	31	101-101.5	aus Äthanol	97-99	$\xi_{245}=14400$
20	Ditosyläthylen	17	89.5-90 149-150 151-152	aus Methanol	149.5-152	$\xi_{258}=15800$
21	trans-Benzoylbenzol- sulfonyläthylen	84	112-114	aus Äthanol	110.5-113.5	$\xi_{260}=15300$
22	trans-Diacetyläthylen	104	77	mehrf. subl.	77-78	$\xi_{227}=16000$
23	Tetracyanäthylen	105	198-200	mehrf. i. Vak. subl.	196-198	$\xi_{350}=1360$
24	Maleinsäureanhydrid	-	53	mehrf. i. Vak. subl.	52-53	$\xi_{259}=12700$
25	Maleinimid	106	92-94	aus Benzol/Petrol- äther, i. Vak. subl.	90-92	
26	N-Methylmaleinimid	107	90-92	aus Äthanol, i. Vak. subl.	91-92	
27	N-Phenylmaleinimid	108	87.5	aus Äthanol	89-90	
28	Cyclopentendion	109	37-38	aus Äthanol, i. Vak. subl.	36-37.5	$\xi_{219}=13300$
29	p-Benzochinon	13	115.7	mehrf. subl.	112-114	$\xi_{243}=19600$
30	Cyclohexen	110	(83/760)	frakt. Dest.	(81.5/720)	mind. 98 Proz. (6m Flexol, 100°, 2.5atH ₂)
31	Cyclopenten	110	(44/760)	frakt. Dest.	(42-43/720)	mind. 99 Proz. (6m Flexol, 76°, 1.7at H ₂)
32	Norbornen	18, 111	44-46	mehrf. subl.	40.5-43	
33	p-Dioxen	112	(94.5/760)	frakt. Dest.	(93-94/720)	
34	2,2-Dichlor- tetrafluorocyclobutanon	20	(68/760)	frakt. Dest.	(67/715)	$\xi_{365}=57$ i. Methyl- chlorid

1) ϵ = Molextinktion des Dienophils am Maximum gemessen in Dioxan.

IV. Darstellung der Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens.

1. Mit trans-Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen¹⁷⁾: 2.74 g (10.0 m Mol) des Dienophils in 15 ccm Dioxan reagierten mit 1.32 g (20.0 m Mol) Cyclopentadien unter gelinder Selbsterwärmung. Nach eintägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Beim Anreiben mit Methanol erstarrte das viskose Öl kristallin. Das Rohaddukt wurde durch Aufkochen mit Aktivkohle/Methanol von Dicyclopentadien befreit und ergab 3.19 g (94 proz. d. Th.) 1:1 Addukt mit Schmp. 112-138°. Auch mehrmaliges Umlösen aus Methanol verbesserte den Schmp. kaum. Ließ man das Methanol langsam bei Zimmertemp. verdunsten, so kristallisierten zuerst Rhomben, später dann hauptsächlich Nadeln aus. Die Nadeln waren in Äther und Schwefelkohlenstoff gut, die Rhomben kaum löslich. Die beiden Isomeren I a und I b konnten durch fraktionierte Extraktion mit Äther und anschließendes fraktioniertes Umlösen aus Methanol getrennt werden.

I a: Farblose Rhomben vom Schmp. 162-163°

3.425 mg Substanz 8.856 mg CO₂ 1.580 mg H₂O
C₂₀H₁₈O₃S (338.4) Ber. C 70.98 H 5.36
Gef. C 70.56 H 5.16

Mol.-Gew.: 325 (in Dioxan)^{*)}

^{*)} Alle Molgewichte wurden osmometrisch bestimmt.

I b: Farblose Nadeln vom Schmp. 119-120°

3.248 mg Substanz 8.485 mg CO₂ 1.581 mg H₂O
C₂₀H₁₈O₃S (338.4) Ber. C 70.98 H 5.36
Gef. C 71.29 H 5.45

Mol.-Gew: 327 (in Dioxan)

Die IR-Spektren der beiden Isomeren unterschieden sich in den nachstehend aufgeführten Absorptionsbanden.

I a, Banden bei: 7.90 (s) 8.10 (s) 10.05 (w) 10.90 (m)
14.00 (m) μ .

I b, Banden bei: 8.00 (m) 8.83 (m) 13.10 (s) 13.22 (m)
14.10 (w) μ .

s = strong, m = medium, w = weak.

Die UV-Spektren wiesen nur geringe Unterschiede auf:

I a $\epsilon_{245} = 14\ 100$, I b $\epsilon_{246} = 15\ 400$ (Maxima in Dioxan).
(Siehe auch die Kernresonanzspektren S.9).

Quantitative Bestimmung des Isomerenverhältnisses: Da eine quantitative IR-Analyse in Lösung wegen schlechter Löslichkeitsverhältnisse ausschied, wurde ein Rohadduktgemisch durch fraktionierte Extraktion mit Schwefelkohlenstoff und anschließende Umkristallisation aus Methanol quantitativ getrennt. Aus 1.274 g Rohaddukt erhielt man dabei :

o.283 g Isomeres I a, Schmp. $158-160^{\circ}$, Reinschmp. $162-163^{\circ}$

o.983 g Isomeres I b, Schmp. $112-114^{\circ}$, Reinschmp. $119-120^{\circ}$

Isomerenverhältnis : Ia : Ib 23 % : 77 %

Die IR-Spektren der so getrennten Isomeren waren mit denen der reinen völlig identisch.

2.4-Dinitrophenylhydrazon: In einem Parallelversuch wurden je 50 mg der beiden Isomeren in 10 ccm Äthanol mit 1.5 ccm einer Lösung aus 0.4 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 2 ccm konz. Schwefelsäure, 3 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol 60 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens schied sich nur aus der Reaktionslösung von Ib das Dinitrophenylhydrazon ab; Schmp. $201-203.5^{\circ}$ (Zers.). Lit.¹⁷⁾: Schmp. $194-196^{\circ}$. Aus dem Ansatz von Ia konnte man unumgesetztes Ausgangsmaterial isolieren.

Endo- und exo-2-Benzoyl-bicyclo-(2.2.1)-heptan.

a. Bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5)-carbonsäure-(2): 100 g (1.39 Mol) mit Hydrochinon stabilisierte Acrylsäure in 100 ccm Äther reagierten mit 100 g (1.51 Mol) Cyclopentadien unter mäßiger Selbsterwärmung. Nach eintägigem Aufbewahren bei Raumtemp. hatten sich zwei Schichten gebildet, von denen eine in Äther unlöslich war und wahrscheinlich aus polymerer Acrylsäure bestand. Die in Äther lösliche Schicht wurde fraktioniert destilliert. Das exo-endo-Säuregemisch ging bei $114-116^{\circ}/3.5$ Torr über; 70.6 g (37 proz. d. Th.). Lit.¹¹³⁾: Sdp. $129-130^{\circ}$ 13 Torr, 85 proz. d. Th.

b. Trennung der isomeren Säuren über das Jodlacton¹¹⁴⁾: 70.6 g (507 m Mol) des unter a) gewonnenen Säuregemischs, das mit 20 proz. NaOH gegen Thymolblau neutralisiert und mit 3 g Na-

triumbicarbonat abgepuffert war, wurden 17 Stunden im Dunkeln mit einer Lösung aus 132 g (517 mmol) Jod, 255 g KJ und 700 ccm Wasser geschüttelt. Das Jodlacton trennte man mit Methylenchlorid ab und wusch es mit Natriumthiosulfat und Wasser. Nach Abdampfen des Methylenchlorids i. Vak. blieben 110.3 g (82 proz. d. Th.) farbloses, kristallines Jodlacton mit Schmp. 55-56° (Lit.⁴⁴) : Schmp. 58-59°) zurück.

α. exo-Bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5)-carbonsäure-(2): Die rohe exo-Säure, die man aus der wäßrigen Lösung der Jodlactonisierung durch Ansäuern isolierte, behandelte man, wie nachfolgend unter β) beschrieben, mit Zink/Eisessig, um aus der teilweise entstandenen Dijodcarbonsäure das Jod wieder abzuspalten: 6.7 g exo-Säure mit Sdp. 97°/0.1 Torr und Schmp. 34.5-35.5° (Lit.¹¹⁵) : Schmp. 33°).

β. endo-Bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5)-carbonsäure-(2): Zur Lösung von 110 g (415 mmol) Jodlacton in 400 ccm Eisessig gab man bei 40° 67 g Zinkstaub. Danach erhöhte man die Temp. für zwei Stunden auf 65°, trennte vom Niederschlag und destillierte den Eisessig i. Vak. ab. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit Wasser säurefrei gewaschen. Ausbeute an endo-Säure: 46.1 g (80 proz. d. Th.) mit Schmp. 38-40°. Nach Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther Schmp. 40-41.5°, (Lit: 39°¹¹³ und 44.5°¹¹⁴)).

c. Hydrierung der isomeren Bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5)-carbonsäuren-(2): Die in 100 ccm Äthanol gelösten Säuren nahmen in Gegenwart von Raneynickel in 30 Min. die theoretische Menge Wasserstoff auf.

α. 6.20 g (44.5 mmol) endo-Säure gaben 6.00 g (96 proz. d. Th.) hydrierte Säure vom Schmp. 58-60°. Aus Petroläther Schmp. 62.5-63.5° (Lit.¹¹³) : Schmp. 62-63°).

β. 6.70 g (48.2 mmol) exo-Säure gaben 6.50 g (96 proz. d. Th.) hydrierte Säure vom Schmp. 49-51°.

d. exo- und endo- Bicyclo-(2.2.1)-heptancarbonsäurechlorid-(2)
Die hydrierten Säuren erwärmte man mit der 1.5 fachen Menge Thionylchlorid zwei Stunden auf 60°. Die Säurechloride ließen sich durch fraktionierte Vakuumdestillation isolieren.

α. 6.00 g (42.5 mmol) endo-Säure gaben 5.80 g (87 proz.

d. Th.) Säurechlorid; Sdp. $69^{\circ}/2$ Torr, (Lit. ¹¹³): Sdp. $84^{\circ}/12$ Torr). Die beim Verseifen einer Probe erhaltene Säure schmolz von $62-63^{\circ}$.

β. 6.50 g (46.1 m Mol) exo-Säure gaben 6.30 g (87 proz. d. Th.) Säurechlorid; Sdp. $124^{\circ}/15$ Torr. Die beim Verseifen einer Probe erhaltene Säure schmolz von $49-51^{\circ}$.

e. exo- und endo-2-Benzoyl-bicyclo-(2.2.1)-heptan:

α. endo-Keton: 3.60 g (22.6 m Mol) endo-Säurechlorid in 20 ccm reinem Benzol ließ man unter Rühren und Wasserkühlung zur Suspension von 4.1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 10 ccm Benzol eintropfen und erwärmte anschließend zwei Stunden auf 65° . Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser gegossen, das Keton in Äther aufgenommen und nach waschen (mit Sodalösung und Wasser) und Trocknen destilliert; Sdp. $84^{\circ}/0.003$ Torr, Ausbeute 3.82 g (84 proz.d.Th.)
2.672 mg Substanz 8.248 mg CO_2 1.910 mg H_2O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05
Gef. C 84.24 H 7.98

β. exo-Keton: Aus 3.30 g (20.8 m Mol) exo-Säurechlorid erhielt man analoge,) 3.30 g (80 proz. d. Th.) Keton; Sdp. $109-113^{\circ}/0.05$ Torr, Schmp. $31-32.5^{\circ}$.
2.525 mg Substanz 7.770 mg CO_2 1.770 mg H_2O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05
Gef. C 83.97 H 7.84

Die Ketone sind angenehm riechende Substanzen, während die Säuren und Säurechloride intensiv unangenehmen Geruch besitzen. Die sehr ähnlichen IR-Spektren der isomeren Ketone unterscheiden sich nur in folgenden Banden:

endo-Keton; 8.90 (m) 11.55 (s) 12.80 (s)_μ
exo-Keton; 11.80 (m) 12.90 (m) 13.10 (m)_μ

f. 2.4-Dinitrophenylhydrazone: Je 200 mg (1.00 m Mol) des Ketons wurden in 15 ccm Äthanol gelöst und mit 10 ccm einer Lösung aus 5.0 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 2 ccm Schwefelsäure, 30 ccm H_2O und 100 ccm Äthanol versetzt.

α. Mit dem exo-Keton: In zwei Min. bildete sich bei Zimmertemp. eine Trübung, die sich innerhalb von 5 Min. in einen

dicken, orangen Niederschlag verwandelte. Nach 20 Min. Erhitzen auf 70° wurde das 2.4-Dinitrophenylhydrazon abgenutscht; Schmp. $156-158^{\circ}$. Aus Äthanol Schmp. $158-160^{\circ}$, Ausbeute 358 mg (94 proz. d. Th.).

β. Mit dem endo-Keton: Hier bildete sich erst nach einer Stunde eine Trübung, die langsam in einen orangen Niederschlag überging. Nach anschließendem einstündigen Erwärmen auf 70° wurde das 2.4-Dinitrophenylhydrazon abgenutscht; Schmp. $141-143^{\circ}$. Aus Äthanol $144-145^{\circ}$, Ausbeute 350 mg (92 proz. d. Th.). Der Mischschmelzpunkt der beiden Dinitrophenylhydrazone betrug $143-153^{\circ}$.

2. Mit Maleinsäuredimethylester: 28.8 g (200 m Mol) des Dienophils wurden mit 13.9 g (210 m Mol) Cyclopentadien in 40 ccm Dioxan vier Stunden auf 70° erhitzt. Die fraktionierte Destillation des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden öligen Rückstandes ergab das Addukt mit Sdp. $75-77^{\circ}/0.04$ Torr, Ausbeute 33.4 g (80 proz. d. Th.), $n_D^{20} = 1.4830$. Lit.¹³⁾: Sdp. $145-147^{\circ}/18$ Torr, 65 proz. d. Th. Ließ man 150 m Mol Maleinsäuredimethylester mit 230 m Mol Cyclopentadien in 20 ccm Dioxan 15 Tage bei 20° reagieren, so konnte man das gleiche Addukt in 95 proz. Ausbeute isolieren.

Darstellung der isomeren cis-2.3-Dicarbomethoxy-bicyclo-(2.2.1)-heptene-(5)

- a. cis-exo-2.3-Dicarbomethoxy-bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5): 1.43 g (8.60 m Mol) exo-Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien gaben beim fünfminütigen Aufkochen mit fünf proz. Natriumbicarbonatlösung nach Ansäuern mit 2n Salzsäure und Ätherextraktion 1.37 g (88 proz. d. Th.) cis-exo-Säure mit Schmp. $138-139^{\circ}$. Lit.¹¹⁶⁾: Schmp. $142-143^{\circ}$. Der in 30 ccm wasserfreiem Äther mit äquimolarer Menge Diazomethan erhaltene Ester ging im Mikrokölbchen bei $73-78^{\circ}$ Badtemp./0.01 Torr über; 1.43 g (91 proz. d. Th.), $n_D^{20} = 1.4819$.
- b. cis-endo-2.3-Dicarbomethoxy-bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5): Analog 2a) erhielt man aus 2.09 g (12.7 m Mol) endo-Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien 2.01 g (87 proz. d. Th.) cis-endo-Säure vom Schmp. $177-178^{\circ}$ (Lit.¹¹⁶⁾: Schmp. $177-179^{\circ}$) und daraus mit Diazomethan 1.59 g (69 proz. d. Th.) cis-endo-

Ester. Sdp. $70-80^{\circ}/0.002$ Torr (im Mikrokölbchen), $n_D^{20} = 1.4818$

Die IR-Spektren der beiden isomeren Ester sind bis auf die nachstehend aufgeführten Banden identisch:

cis-exo-Ester; 9.00(m) 11.12(w) 13.55(m) μ

cis-endo-Ester; 8.90(w) 9.25(s) 13.33(w) 12.80(m) 13.85(s) μ

Im Addukt aus Maleinsäuredimethylester und Cyclopentadien zeigt das IR-Spektrum (Film) hauptsächlich endo- neben etwas exo-Addukt an. Wie aber eine Testmischung zeigte, kann aufgrund des IR-Spektrums nicht zwischen einem Gehalt von 4 und 20 proz. unterschieden werden. Das Kernresonanzspektrum erwies die Reinheit der beiden unabhängig gewonnenen Adduktisomeren und zudem konnte aus dem Intensitätsverhältnis des exo-H-Signals zum Vinyl-H-Signal die Zusammensetzung des unter 2) aus Maleinester und Cyclopentadien erhaltenen Addukts bestimmt werden. (s.S.9)

3. Mit Maleinsäuredinitril: In eine Lösung von 1.55 g (19.9 m Mol) Maleinsäuredinitril in 6 ccm Dioxan tropfte man unter Kühlen 1.32 g (20.0 m Mol) Cyclopentadien ein. Nach 1 Std. erstarrte die Reaktionsmischung zu einem Kristallbrei, den man nach Zugabe von weiteren 10 ccm Dioxan über Nacht stehen ließ. Am Morgen zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der kristalline, farblose Rückstand wurde in Methanol mit Aktivkohle gekocht. Nach Entfernen des Methanols blieben 2.65 g (92 proz. d. Th.) Addukt mit Schmp. $95-145^{\circ}$.

a. cis-endo-2.3-Dicyan-bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5): Durch einmaliges Umlösen aus reichlich, siedendem Methanol konnten 1.49 g (52 proz. d. Th.) des in der Literatur beschriebenen, strukturell gesicherten cis-endo-Addukts mit Schmp. $155-156.5^{\circ}$ isoliert werden. (Lit. ¹²): Schmp. $155-156.5^{\circ}$, Ausbeute 94 proz.)

3.997 mg Substanz 10.989 mg CO_2 2.010 mg H_2O

3.488 mg Substanz 0.613 ccm N_2 ($27^{\circ}/723$ Torr)

$C_9H_8N_2$ (144.2) Ber. C 74.98 H 5.59 N 19.43

Gef. C 75.03 H 5.63 N 19.02

b. cis-exo-2.3-Dicyan-bicyclo-(2.2.1)-hepten-(5): Im IR-Spektrum des aus der Mutterlauge isolierten Produktes traten Banden bei 12.55 und 9.58 μ , die zwar im Rohaddukt, nicht aber im Spektrum des unter 3a) erhaltenen cis-exo-Addukts vorhanden sind, verstärkt auf. Nach fraktionierter Kristallisation mit wäßrigem

Methanol erhielt man aus den Mutterlaugen ein zweites Isomeres, das die erwähnten IR-Banden aufweist: Schmp. $108-110^{\circ}$ (leichtes Sint. bei 104°)

2.998 mg Substanz 8.243 mg CO_2 1.560 mg H_2O
2.746 mg Substanz 0.494 ccm N_2 ($27^{\circ}/723$ Torr)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$ (144.2) Ber. C 74.98 H 5.59 N 19.43

Gef. C 75.03 H 5.82 N 19.35

Das niederschmelzende Isomere besitzt im IR-Spektrum neben den charakteristischen Absorptionsbanden des cis-endo-Addukts zusätzliche bei 12.55 und 9.58μ ; dagegen ist die Intensität der Banden bei 7.45 , 8.30 und 8.90μ geringer als beim cis-endo-Isomeren. Beide Addukte unterscheiden sich im IR deutlich vom Fumardinitriladdukt.

- c. Quantitative Bestimmung des exo-endo-Verhältnisses: Für eine quantitative IR-Analyse eignet sich nur die intensive Bande bei 12.55μ des cis-exo-Addukts. Da sich kein in diesem Bereich durchlässiges Solvens mit ausreichendem Lösungsvermögen fand, arbeitete man mit quantitativen KBr-Preßlingen. Etwa 1 mg Substanz wurde jeweils in 150 mg KBr ein- und der fertige Preßling zurückgewogen. Beim Pressen gingen stets etwa 8-11 mg verloren. Die Konzentration berechnete man auf den fertigen Preßling. Vier Testpreßlinge ergaben keine größeren Abweichungen als ± 3 proz. in der Isomerenzusammensetzung. Für das bei Zimmertemp. dargestellte Adduktgemisch aus Cyclopentadien und Maleindinitril ergab sich so ein Isomerenverhältnis

$$\text{endo} : \text{exo} = 74 \% : 26 \%$$

Eine quantitative Auswertung des vom Rohaddukt aufgenommenen Kernresonanzspektrums ergab eine Isomerenverteilung von

$$\text{endo} : \text{exo} = 79 \% : 21 \%$$

(Aus Verhältnis der Intensitäten des endo-Wasserstoffs bzw. Vinylwasserstoffs des cis-exo-Dinitriladdukts zum Gesamtvinylwasserstoff errechnet.)

4. Mit Dibenzoylacetylen: Die Lösung von 486 mg (2.00 m Mol) des Dienophils und 264 mg (4.00 m Mol) Cyclopentadien wurde nach sechstägigem Aufbewahren bei Raumtemp. i. Vak. zur Trockene eingedampft und durch Kochen mit Methanol und Aktivkohle von Dicyclopentadien befreit. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 592 mg (96 proz. d. Th.) Rohaddukt vom Schmp. $134-140^{\circ}$. Nach Umlösen aus Methanol schmolzen die blaßgelben

Spieße von 139.5-141°; 495 mg Ausbeute (82 proz. d. Th.)

3.209 mg Substanz 9.869 mg CO₂ 1.563 mg H₂O

C₂₁H₁₆O₂ (300.3) Ber. C 83.97 H 5.37

Gef. C 83.92 H 5.45

- a. Hydrierung des Dibenzoylacetylenaddukts: 556 mg Addukt in 25 ccm Toluol nahmen unter Katalyse von 10 proz. Platin auf Aktivkohle in zwei Stunden zwei Moläquivalente Wasserstoff auf. Während der Hydrierung mußte zweimal neuer Katalysator nachgegeben werden. Aus der Reaktionslösung ließen sich nach Umlösen aus Chloroform/Petroläther 235 mg (41 proz. d. Th.) der Tetrahydroverbindung isolieren. Nach weiterer Umkristallisation schmolzen die farblosen Kristalle von 175-176°.

3.400 mg Substanz 10.282 mg CO₂ 2.000 mg H₂O

C₂₁H₂₀O₂ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62

Gef. C 82.53 H 6.58

Hydrierte man in Äthanol mit Raneynickel, so kam die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 2 Mol H₂ (in 4 Min.) nicht zum Stillstand. Es entstand dabei eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die laut IR-Spektrum noch eine Carbonylfunktion, aber kein Norbornenskelett mehr besaß. Unterbrach man die Hydrierung nach Aufnahme von 2 Äquivalenten Wasserstoff, ließ sich aus dem schmierigen Rückstand der Reaktionslösung die oben erhaltene hydrierte Verbindung in 20 proz. Ausbeute rein isolieren. Hydrierversuche mit Raneynickel in Eisessig, Zink in Eisessig und Aluminiumamalgam in Äther gingen gleichfalls nicht auf der Stufe des Tetrahydroaddukts zu Ende, sondern führten ebenfalls darüber hinaus.

- b. Hydrierung des Addukts aus Cyclopentadien und cis-Dibenzoyläthylen: 409 mg (1.35 m Mol) Addukt in 25 ccm Eisessig ließ man mit einem Überschuß an Raneynickel 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Zugabe von 100 ccm Aceton, Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 347 mg (85 proz.d.Th.) farblose Kristalle der Dihydroverbindung vom Schmp. 172-175°; aus Chloroform/Petroläther schmolz sie von 177-178°. Das Addukt ließ sich auch in Äthanol mit Raneynickel (59 proz.d.Th, Schmp. 173-178°) hydrieren. Die Hydrierung mußte aber nach Aufnahme von 1 Äquivalent Wasserstoff abgebrochen werden, da sie sonst unter Gerüstaufspaltung weiterlief.

D ie aus dem Dibenzoylacetylen- und dem cis-Dibenzoyläthylen-

addukt des Cyclopentadiens durch Aufnahme von 2- bzw. 1 Mol-äquivalenten Wasserstoff Tetrahydro- und Dihydroverbindung waren laut Mischschmp. und IR-Spektrum identisch.

5. Mit Fumarsäure: 1.16 g (10.0 m Mol) in 20 ccm Dioxan aufgeschlämmter Fumarsäure lösten sich nach Zugabe von 8.20 g (124 m Mol) Cyclopentadien im Verlauf von 2 Stdn. Nach Aufbewahren über Nacht bei 40° dampfte man i. Vak. zur Trockne ein, nahm den Rückstand in 2n NaOH auf und trennte Neutralstoffe mit Äther ab. Das Addukt ließ sich mit 2n HCl aus der wäßrigen Phase ausfällen. Ausbeute 1.69 g (93 proz. d. Th.) mit Schmp. 184-188° (im geschlossenen Röhrchen). Lit.¹¹³⁾; Schmp. 190°.

Nach K. ALDER und G. STEIN¹¹³⁾ findet eine direkte Umsetzung von Fumarsäure mit Cyclopentadien nicht statt; es wurde deshalb das Addukt zu Vergleichszwecken auch noch durch Verseifen des Fumarylensäurechloridaddukts und durch Verseifen des Fumarsäuredimethylesteraddukts hergestellt. Alle drei Produkte besaßen identische IR-Spektren und zeigten keine Depression im Mischschmp.

3.540 mg Substanz 7.759 mg CO₂ 1.760 mg H₂O

C₉H₁₀O₄ (182.2) Ber. C 59.33 H 5.56

Gef. C 59.81 H 5.56

6. Mit Acrylsäuremethylester: Vom Reaktionsgemisch aus 8.60 g (100 m Mol) Acrylsäuremethylester und 13.2 g (200 m Mol) Cyclopentadien in 10 ccm Dioxan wurde nach viertägigem Aufbewahren bei Raumtemp. das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen; das flüssige Addukt ging bei 72-73°/9 Torr über, Ausbeute 13.4 g (88 proz. d. Th.). Lit.¹⁸⁾; Sdp. 80-83°/12 Torr, 84 proz. Das Gemisch aus endo- und exo- Esteraddukt wurde gaschromatographisch untersucht (6 m Carbowachs, 160°, 2 at H₂):
- endo : exo Addukt = 75 % : 25 %
- Lit.¹⁴⁾ : 76 proz. : 24 proz. (bei 56° in Dekalin dargestellt)

7. Mit 2.2-Dichlortetrafluorocyclobutanon: Zu 8.67 g (41.4 m Mol) des Dienophils in 25 ccm wasserfreiem Methylenchlorid wurden unter Kühlung im Stickstoffstrom 3.30 g (50.0 m Mol) Cyclopentadien in 5 ccm Methylenchlorid getropft. Nach einstündigem Stehen zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab: 11.6 g

(1o2 proz. d. Th.) Rohaddukt. Bei der Feinfraktionierung ging das reine Addukt bei 57°/0.22 Torr über, 9.6o g Ausbeute (84 proz. d. Th.). Die Struktur des Diels Alder Addukts hat bereits D.ENGLAND^{2o}), dem für die Überlassung des Dienophils bestens gedankt sei, geklärt.

8.42o mg Substanz	12.o81 mg CO ₂	1.62o mg H ₂ O
C ₉ H ₆ OCl ₆ F ₄	(277.o)	Ber. C 39.o2 H 2.18
		Gef. C 39.16 H 2.16

Die übrigen in Tab.14 aufgeführten Addukte des Cyclopentadiens wurden nach folgender Standardvorschrift hergestellt:

Die angegebenen Mengen des Diens und Dienophils ließ man in der aufgeführten Menge Lösungsmittel bei der angegebenen Temp. die vorgeschriebene Zeit miteinander reagieren. Dann zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Flüssige Produkte wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt, feste nach Behandeln mit Methanol/Aktivkohle zur Entfernung von Dicyclopentadien aus den angegebenen Solventien umkristallisiert. Die Rohausbeuten lagen in der Regel über 95 proz. d. Th. In allen Fällen zeigten Roh- und Reinaddukt das gleiche IR-Spektrum. Reinausbeuten und Reinheitskriterien der Addukte sind den entsprechenden Literaturangaben in Tab.14 gegenübergestellt.

Tab. 14 Darstellung der Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens.

Nr.	mmol	Dienophil	mmol Cyclo- penta- dien	ccm Dioxan (Reakt.temp.°C; Reakt.zeit,Stdn)	umgelöst aus	%Reinaddukt Schmp.°C (Sdp.°C/Torr)	%Ausb.d.Lit. Schmp.°C (Sdp.°C/Torr)	Lit.
1	4.16	Tetracyan- äthylen	4.16	25 ¹⁾ (20; 0.5)	fällt rein aus	86 213.5-215	100 223	117
2	75.6	Fumarylchlorid	75.6	30 (15; 0.5)	frakt.Dest.	83 n _D ²⁰ =1.517 (122-123/10)	83 (114-118/11)	12, 113
3	8.56	Tricyanäthylen	12.4	10 (20; 1)	Methanol	91 181-182	- -	-
4	11.2	1.1-Dicyan- äthylen	12.4	10 (20 ; 3)	Petroläther	82 91-93	15 94-96	86
5	19.6	trans-Dibenzol- sulfonyläthylen	31.4	20 (20 ; 12)	Methanol	80 164.5-166	93 169-170; 257-259	31
6	10.0	N-Phenylmalein- imid	10.0	10 (20; 12)	Benzol/Petrol- äther	93 142-143	- 144	118
7	50.0	Maleinsäurean- hydrid	50.0	50 ¹⁾ (20; 12)	Benzol/Petrol- äther	93 164-165	100 164-165	1
8	10.0	N-Methylmalein- imid	10.0	10 (20; 12)	Benzol/Petrol- äther	81 103-105	- 105-106	119
9	2.98	Maleinimid	3.12	5 (20; 24)	Äthanol/Äther	82 184-186	90 184-185	12, 120
10	25.0	trans-Dibenzoyl- äthylen	32.4	30 ¹⁾ (20; 24)	Methanol	89 78-80	89 78-79	121
11	5.08	p-Benzochinon	5.08	5 ¹⁾ (20; 24)	Cyclohexan	85 69-72	87 77-78	122

Fußnoten zu Tab. 14

- 1) Benzol als Lösungsmittel. 2) Rohausbeute, Rohschmp. 239-241°.
 3) Äthanol als Lösungsmittel. 4) Rohausbeute, Rohschmp. 80-92°.
 5) Methylenchlorid als Lösungsmittel. 6) Das Rohprodukt (99 proz.
 d. Th. Schmp. 145-165°) enthielt noch unumgesetztes Dienophil.

Elementaranalysen für die Diels-Alder Addukte des Cyclopentadiens von Tab. 14

Nr. (Tab. 14)	Brutto- formel	Molgew. ber. gef.	mg Einw.	mg CO ₂ mg H ₂ O ccm N ₂	% C ber. gef.	% H ber. gef.	% N ber. gef.
3)	C ₁₀ H ₇ N ₃	169.2 170	3.022	7.863 1.210	70.99 71.00	4.17 4.48	
4)	C ₉ H ₈ N ₂	144.2 146	3.162 3.127	8.733 1.680 0.551	74.98 75.37 (715 Torr/23°)	5.60 5.94	19.42 19.12
5)	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ S ₂	374.4	3.286	7.324 1.400	60.94 60.82	4.84 4.77	
6)	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂	239.3	3.273	9.052 1.570	75.29 75.47	5.47 5.37	
13)	C ₁₉ H ₁₈ O ₄ S ₂	374.4	3.232	7.229 1.430	60.94 61.04	4.84 4.95	
18)	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162.2	3.730	10.140 2.060	74.09 74.18	6.20 6.18	
19)	C ₂₀ H ₁₈ O ₃ S	338.4	3.076	8.010 1.500	70.98 71.06	5.36 5.46	

V. Cyclohexadien-(1.3) und Maleinsäureanhydrid.

Die exotherme Reaktion einer Suspension von 4.90 g (50.0 m Mol) frisch sublimiertem Maleinsäureanhydrid in 6 ccm Benzol mit 4.74 g (59.2 m Mol) Cyclohexadien brachte das Gemisch bis zum Sieden. Nach Aufbewahren über Nacht vervollständigte man die Adduktausfällung durch Zugabe von 15 ccm Petroläther (40-80°): 8.73 g Rohprodukt (98 proz. d. Th.) vom Schmp. 130-138°. Mehrmaliges Umlösen aus Benzol/Petroläther gab 6.85 g (77 proz. d. Th.) Reinaddukt vom Schmp. 145.5-147° (Lit.¹⁾: Schmp. 146-147°).

VI. Darstellung der Diels-Alder Addukte des Hexachlorcyclopentadiens.

1. Mit Cyclopentadien: 14.8 (54.5 m Mol) des Diens in 5 ccm Dioxan konnten mit 3.70 g (56.0 m Mol) Cyclopentadien ohne Auftreten einer merkbaren Wärmetönung vereinigt werden. Die Reaktionslösung befreite man nach dreitägigem Aufbewahren bei Raumtemp. i. Vak. vom Lösungsmittel und flüchtigen Bestandteilen: 16.1 g Rohaddukt (88 proz. d. Th.); nach Umlösen aus Äthanol wurden 12.7 g (70 proz. d. Th.) weiche, farblose Kristalle mit Schmp. 155-157° (ab 150° Sint.) isoliert. Lit.³⁷⁾: Schmp. 155-156°, 93 proz.).
2. Mit Styrol: 5.45 g (20.0 m Mol) des Diens und 4.16 g (40.0 m Mol) Styrol erhitzte man in 8 ccm Dioxan unter Zugabe von 100 mg Hydrochinon 1 Std. auf 130°. Der nach Abziehen des Dioxans verbleibende kristalline Rückstand ließ sich in Methanol mit Aktivkohle von Polystyrol befreien. Das in 92 proz. Ausbeute erhaltene Rohaddukt (Schmp. 67-69°) gab beim Umlösen aus Methanol 5.30 g (70 proz. d. Th.) Reinaddukt mit Schmp. 71.5-72°. Lit.³⁷⁾: 73-74°. Die Umsetzung der Komponenten im Molverhältnis 1:1 (50 m Mol) in 15 ccm Dimethylformamid bzw. Toluol ergab das gleiche Produkt in 88 bzw. 70 proz. Rohausbeute (Schmp. 67-69° bzw. 68-70°).
3. Mit p-Methoxystyrol: Man erhitzte 1.33 g (10.0 m Mol) des

Dienophils und 2.80 g (10.3 m Mol) Hexachlorcyclopentadien mit 10 mg Hydrochinon in 6 ccm Dioxan 110 Min. auf 130°. Beim Abziehen der flüchtigen Bestandteile blieb das Rohaddukt in 93 proz. Ausbeute zurück (Schmp. 94-96°, 88° Sint.). Durch zweimaliges Umlösen aus Methanol unter Aktivkohlezusatz wurden 2.55 g (62 proz. d. Th.) Reinsubstanz mit Schmp. 97-98° erhalten. 3.880 mg Substanz 5.863 mg CO₂ 0.811 mg H₂O

C₁₄H₁₀OCl₆ (406.9) Ber. C 41.32 H 2.47

Gef. C 41.24 H 2.43

Mol.-Gew: 408 (in Dioxan)

4. Mit p-Nitrostyrol: 2.5 stündiges Erhitzen von 2.98 g (20.0 m Mol) p-Nitrostyrol mit 5.45 (20.0 m Mol) Hexachlorcyclopentadien und 100 mg Hydrochinon auf 130° ergab beim Erkalten eine teils kristallin erstarrende Masse. Aus Methanol umgelöst, erhielt man das von 148-160° schmelzende Rohaddukt in 77 proz. Ausbeute. Weitere Reinigung mit dem gleichen Lösungsmittel führte zu 5.65 g (67 proz. d. Th.) analysenreinen, blaßgelben Kristallen vom Schmp. 160.5-162°.

2.720 mg Substanz 3.699 mg CO₂ 0.337 mg H₂O

3.293 mg Substanz 0.091 ccm N₂ (24°, 726 Torr)

C₁₃H₇NO₂Cl (421.9) Ber. C 37.01 H 1.67 N 3.32

Gef. C 37.11 H 1.39 N 3.03

5. Mit 2.3-Dihydrofuran: 5.45 g (20.0 m Mol) des Diens und 8.00 g (115 m Mol) 2.3-Dihydrofuran in 5 ccm Dioxan wurden unter Zusatz von 100 mg Hydrochinon 40 Min. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende schwarze, teerige Rückstand lieferte bei der Destillation (95°/0.02 Torr) 5.95 g (87 proz. d. Th.) des farblosen, weichen, kristallinen Addukts vom Schmp. 147.5-150° (Zers.). Verlustreiches Umlösen aus Aceton verbesserte den Schmp. nicht.

3.320 mg Substanz 3.850 mg CO₂ 0.530 mg H₂O

C₉H₆OCl₆ (342.8) Ber. C 31.53 H 1.76

Gef. C 31.65 H 1.79

Mol.-Gew: 344 (in Benzol)

6. Mit Äthylvinyläther: 2.72 g (10.0 m Mol) des Diens erhitzte man zusammen mit 18 ccm Äthylvinyläther, 20 ccm Dioxan und 300 mg Hydrochinon unter Stickstoff im Bombenrohr 1.5 Stdn. auf 130°. Die fraktionierte Destillation lieferte 3.31 g einer blaßgelben Flüssigkeit (90 proz. d. Th.) mit Sdp. 88-90°/0.6

Torr. Auch durch wiederholte Fraktionierung gelang es nicht, die sich an der Luft alsbald dunkel färbende, wohlriechende Verbindung analysenrein zu erhalten.

4.266 mg Substanz 5.244 mg CO₂ 0.800 mg H₂O
C₉H₈OCl₆ (344.9) Ber. C 31.35 H 2.33
Gef. C 33.54 H 2.94

Mol.-Gew: 317 (in Benzol)

7. Mit Cyclopenten: 5.45 g (20.0 m Mol) Hexachlorcyclopentadien wurden mit 10 ccm Cyclopenten in 5 ccm Dioxan 15 Stdn. auf 120° erhitzt. Im Wasserstrahlvak. zog man flüchtige Anteile bis zu einer Badtemp. von 105° ab. Der verbleibende kristalline Rückstand (5.60 g, 82 proz. d. Th.) schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 169-171° (75 proz. d. Th.). Lit.³⁷); Schmp. 165-170°; 87 proz.).
8. Mit Maleinsäureanhydrid: 2.46 g (25.1 m Mol) des Dienophils in 5 ccm Dioxan erhitzte man mit 5.45 g (20.0 m Mol) Hexachlorcyclopentadien im Bombenrohr 24 Stdn. auf 130°. Dioxan und überschüssiges Dienophil wurden bei 80°/0.1 Torr entfernt. Aus dem Rückstand isolierte man nach einmaligem Umlösen aus Methanol 6.55 g (88 proz. d. Th.) Addukt mit Schmp. 234-237°. Das reine Addukt zeigte einen Schmp. von 239.5-241°.(Lit.³⁷); Werte von 231-241°; 85 proz.).
9. Mit α-Methylstyrol: 5.45 g (20.0 m Mol) des Diens und 6.00 g (51.0 m Mol) α-Methylstyrol wurden mit 100 mg Hydrochinon unter Stickstoff 60 Stdn. auf 130° erhitzt. Aus dem dunklen, teerigen Reaktionsgemisch ließ sich nach unumgesetzten Ausgangsmaterial das farblose, kristallin erstarrende Addukt bei 150°/0.05 Torr übertreiben (6.00 g = 77 proz. d. Th.). Aus Methanol erhielt man die analysenreine Substanz in farblosen kristallinen Spießen vom Schmp. 65-66.5° (50 proz. d. Th.) .
- 3.424 mg Substanz 5.441 mg CO₂ 0.800 mg H₂O
C₁₄H₁₀Cl₆ (390.9) Ber. C 43.01 H 2.58
Gef. C 43.36 H 2.61
- Mol.-Gew: 382 (in Dioxan)
10. Mit β-Methylstyrol: Eine Lösung von 15.8 g (57.9 m Mol) des Diens, 300 mg Hydrochinon und 24.3 g (206 m Mol) β-Methylstyrol hatte sich nach 90 Stdn. Erhitzen auf 130° im Stickstoffstrom in eine dunkle, hochviskose Masse verwandelt. Bei

der fraktionierten Destillation des Reaktionsprodukts bei 0.02 Torr ging nach einem Vorlauf von 120-135° (4.20 g) die Hauptmenge (13.9 g = 61 proz. d. Th.) von 135-160°/Badtemp. bis 180° über. Während der Vorlauf eine fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit war, die noch nach Dien roch, war der Hauptlauf orangegelb und viskos. Nach vierwöchigem Stehen wurde der Hauptlauf teilweise kristallin; auf dem Tonteller konnten farblose, von 60-80° schmelzende Kristalle abgetrennt werden, die nach zweimaligem Umlösen aus Methanol von 92-93° (88° Sint.) schmolzen. Die Ausbeute war sehr gering.

3.964 mg Substanz 6.263 mg CO₂ 0.907 mg H₂O

C₁₄H₁₀Cl₆ (390.9) Ber. C 43.01 H 2.58

Gef. C 43.12 H 2.56

Mol.-Gew: 404 (in Benzol)

Vermutlich handelt es sich bei dem Rohaddukt um ein Gemisch zweier stereoisomerer Addukte (ähnlich wie beim Addukt von trans-Benzoyl-benzolsulfonyläthylen an Cyclopentadien s.S.10); Die Konfiguration des einen isolierten Isomeren ist unbekannt.

11. Mit Tetracyanäthylen: 1.28 g (10.0 m Mol) des Dienophils und 2.72 g (10.0 m Mol) Hexachlorcyclopentadien in 2 ccm Dioxan wurden unter Stickstoff im Bombenrohr eingeschmolzen und 24 Stdn. auf 130° erhitzt. Das schwarze, poröse, mit Flüssigkeit durchsetzte Reaktionsprodukt ließ sich durch Extraktion mit Cyclohexan von der Flüssigkeit befreien. Der schwarze Rückstand besaß das IR-Spektrum des Tetracyanäthylens. Aus der Cyclohexanlösung konnten 83 proz. der eingesetzten Menge des Diens wieder zurückgewonnen werden. Auch bei einem analogen Ansatz, der bei 60° über 2 Tage lief, konnte man keine Adduktbildung feststellen.

VII. Darstellung der Addukte des 5.5-Dimethoxy-tetrachlorcyclopentadiens:

1. Mit Cyclopentadien: 50.0 (190 m Mol) des Diens und 15.2 g (230 m Mol) Cyclopentadien in 38 ccm Dioxan wurden 4 Stdn. auf 110° erhitzt. Die fraktionierte Destillation lieferte bei 115°/0.01 Torr 57.2 g (91 proz. d. Th.) des rasch erstarrenden

Rohaddukts, das aus Methanol umgelöst bei 102-105° schmolz (78 proz. d. Th.). Das Analysenpräparat (aus Methanol) schmolz von 104-106°. (Lit.¹²⁵⁾; flüssig) Beim Stehen an der Luft verflüssigten sich die farblosen, wachsartigen Kristalle allmählich.

3.147 mg Substanz 4.988 mg CO₂ 0.970 mg H₂O
C₁₂H₁₂O₂Cl₄ (330.0) Ber. C 43.67 H 3.66
Gef. C 43.25 H 3.45

Mol.-Gew: 340 (in Dioxan)

Zum Strukturbeweis wurde die Verseifung der Ketalgruppierung, wie für die Diäthoxyverbindung⁴⁶⁾ beschrieben, durchgeführt. Das mit dem in der Lit. angeführten, in den Daten übereinstimmende Verseifungsprodukt wurde in 14 proz. Ausbeute isoliert.

2. Mit Styrol: 1.60 g (15.4 m Mol) Styrol, 4.00 g (15.1 m Mol) des Diens und 100 mg Hydrochinon in 4 ccm Dioxan erhitzte man 48 Stdn. unter Rückfluß im Stickstoffstrom. Das nach Abziehen des Solvens i. Vak. zurückbleibende viskose Öl kristallisierte beim Anreiben mit Methanol (5.52 g = 99 proz. d. Th.). Durch zweimaliges Umlösen aus Methanol wurden 4.18 g (75 proz.d.Th.) an analysenreinem Addukt vom Schmp. 72-73° erhalten (Lit.⁴⁵⁾; Schmp. 82-83°; 94 proz.)

3.165 mg Substanz 5.674 mg CO₂ 1.070 mg H₂O
C₁₅H₁₄O₂Cl₄ (368.1) Ber. C 48.94 H 3.83
Gef. C 48.92 H 3.78

3. Mit p-Nitrostyrol: Die Reaktionsmischung aus 13.1 g (50.0 m Mol) des Diens, 7.45 g (50.0 m Mol) p-Nitrostyrol und 100 mg Hydrochinon in 20 ccm Dioxan wurde 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 20.7 g (100 proz. d. Th.) an Addukt mit Schmp. 153-157° (ab 148° Sint.) aus. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol lieferte das Reinaddukt in 74 proz. Ausbeute; Schmp. 156-157.5°.

3.839 mg Substanz 6.935 mg CO₂ 1.110 mg H₂O
C₁₅H₁₃NO₄Cl₄ (413.7) Ber. C 43.61 H 3.17
Gef. C 43.61 H 3.24

Mol.-Gew: 409 (in Benzol)

4. Mit p-Methoxystyrol: Siebenstündiges Erhitzen von 13.1 g (50.0 m Mol) des Diens, 6.70 g (50.0 m Mol) p-Methoxystyrol, 100 mg Hydrochinon und 20 ccm Dioxan unter Stickstoff

auf 90° ergab nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. Vak. und Umlösen des teerigen Rückstands aus Methanol 14.0 g (70 proz. d. Th.) farblose Kristalle mit Schmp. $80-88^{\circ}$. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus dem gleichen Solvens wurde das analysenreine Addukt in 58 proz. Ausbeute (Schmp. $89-90^{\circ}$) erhalten.

3.301 mg Substanz 5.888 mg CO_2 1.210 mg H_2O
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cl}_4$ (398.1) Ber. C 48.28 H 4.05
 Gef. C 48.68 H 4.10
 Mol.-Gew: 390 (in Benzol)

5. Mit Maleinsäureanhydrid: 4.00 g (15.1 m Mol) des Diens, 1.50g (15.3 m Mol) Maleinsäureanhydrid und 100 mg Hydrochinon wurden 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. blieben 6.04 g Rohaddukt, das zweimal aus Benzol umgelöst, von $191-192^{\circ}$ schmolz (5.05 g = 92 proz. d. Th.) Lit.^{37,77)}: Schmp. 192° ; 81 proz.

6. Mit Äthylvinyläther: 13.2 g (50.0 m Mol) des Diens wurden in 20 ccm Äthylvinyläther unter Zusatz von 300 mg Hydrochinon im Stickstoffstrom 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Äthylvinyläther war nach dieser Zeit nahezu völlig polymerisiert. Bei der fraktionierten Destillation des teerigen Reaktionsprodukts ging nach einem Vorlauf (6.0 g; $40-97^{\circ}/0.01$ Torr), der laut IR-Spektrum vorwiegend das Addukt enthielt, das reine Addukt zwischen $98-100^{\circ}/0.01$ Torr (8.05 g = 48 proz. d. Th.) als farblose Flüssigkeit über; $n_D^{20} = 1.5148$. Das sich an der Luft bald dunkel färbende Addukt besaß keine längerwellige Absorption als bei 220 m μ .

4.813 mg Substanz 6.870 mg CO_2 1.780 mg H_2O
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_4$ (336) Ber. C 39.31 H 4.17
 Gef. C 38.95 H 4.14

7. Mit Cyclopenten: Nach 30 stündigem Rückflußkochen einer Lösung aus 13.2 g (50.0 m Mol) des Diens und 100 mg Hydrochinon in 20 ccm Cyclopenten im Stickstoffstrom war das Dienophil fast völlig polymerisiert. Die Vak.fraktionierung des teerigen Produktes lieferte nach einem Vorlauf (4.0 g; $40-120^{\circ}/0.5$ Torr) das Diels-Alder Addukt als farblose, kristallin erstarrende Flüssigkeit (7.50 g = 45 proz. d. Th.). Das zweimal aus Methanol umgelöste Addukt schmolz von $72-74^{\circ}$; das

5.) In Dimethylsulfoxyd: 1.00 m Mol Dien und 1.00 m Mol Dienophil in 10 ccm Dimethylsulfoxyd, 16 Stdn. bei 80°: 84 proz., Schmp. 238-241° (ab 235° Sint.)

6.) In Triäthylamin: 0.98 m Mol Dien und 1.00 m Mol Dienophil in 30 ccm Triäthylamin, 14 Stdn. unter Rückfluß: 59 proz. Schmp. 228-232°.

7.) In Dichloressigsäure: 1.25 m Mol Dien und 1.25 m Mol Dienophil in 15 ccm Dichloressigsäure, 5 Stdn. bei 20°: 66 proz., Schmp. 235-238° (ab 230° Sint.)

IX. Ausführung der kinetischen Messungen

Die sich um viele Zehnerpotenzen unterscheidenden Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder Reaktionen ließen sich durch Variation der Konzentrationen und der Temp. UV-spektrophotometrisch erfassen. Der Fortgang der Reaktion wurde dabei am Verschwinden charakteristischer Absorptionsbanden des Diens oder Dienophils bzw. der Bildung typischer Addukt-Absorptionsbanden verfolgt. Die Meßwellenlänge fiel in der Regel mit dem Absorptionsmaximum zusammen. Absorbierten alle drei Komponenten (Dien, Dienophil, Addukt) im Meßbereich, so wählte man den Meßpunkt so, daß er möglichst mit dem Maximum der intensivsten Bande zusammenfiel und die übrigen Partner an dieser Stelle flach ansteigende Absorptionskurven besaßen. Aus den gemessenen Extinktionen waren die Konzentrationen mit Hilfe des Gesetzes von LAMBERT-BEER errechenbar. Sehr rasche Reaktionen, wie beispielsweise die Additionen des Tetracyanäthylens oder des Tricyanäthylens, wurden in 10^{-3} bis 10^{-4} molarer Lösung direkt in thermostatisierten Quarzküvetten von 0.1 bis 1.0 cm Schichtdicke in einem ZEISS UV-SPEKTROPHOTOMETER RPQ II mit 100 Punkt Automatik verfolgt. Als Reaktionsbeginn wählte man den Zeitpunkt der Vereinigung der thermostatisierten Lösungen der Reaktionskomponenten.

Langsamere Reaktionen ließ man in höherer Konzentration in einem thermostatisierten Kölbchen ablaufen. Zu bestimmten Zeiten entnahm man Proben und verdünnte sie auf die für die UV-Auswertung geeignete Konzentration; das Verdünnen stoppte zugleich die Reaktion ab.

Sehr träge Dienadditionen führte man bei erhöhter Temp. aus.

Oberhalb $40-50^{\circ}$ bediente man sich dabei der Ampullentechnik. Die Reaktionslösung wurde auf 10-16 Ampullen verteilt. Zu bestimmten Zeiten entnahm man dem Thermostaten Ampullen, die man auf 20° abschreckte und nötigenfalls verdünnte.

Die Verdünnungen wurden, wie alle Volumenabmessungen, in geeichten Geräten vorgenommen; in der Regel wurden zwischen 1.00 bis 0.060 ccm Reaktionslösung auf 10.0 ccm mit Dioxan verdünnt. Die Reproduzierbarkeit der Verdünnungen lag innerhalb von $\pm 2-3$ proz. Bei der sehr langsamen Cyclopentadiendimerisierung verdünnte man in zwei Schritten auf 1 : 1250. Kinetikbeispiel b) zeigt die dafür erstaunlich geringe Streuung der Meßpunkte. Falls nur eine Komponente an der Meßwellenlänge absorbierte, war es von Vorteil, diese Komponente in UV-Meßkonzentration, die andere im Überschuß anzuwenden und so ein Verdünnen zu umgehen.

Reaktionen, bei denen die UV-spektroskopische Meßmethode wegen ungünstiger Lage der Meßbanden bzw. Verfärbungen der Reaktionslösung erschwert wurde, verfolgte man dilatometrisch anhand der mit der Reaktion verbundenen Volumenabnahme. Der Thermostat muß dabei eine sehr hohe Temperaturkonstanz ($\pm 0.003^{\circ}$) gewährleisten; eine der Komponenten wird in hohem Überschuß (mindestens 10 fach) angewandt, um die Umsetzung pseudomonomolekular zu gestalten. Die Zahl der Meßpunkte für eine Kinetik betrug meist 10-16; bei Kinetiken, die in der Küvette oder im Dilatometer gemessen wurden, war sie größer.

Im Folgenden soll die rechnerische Auswertung der Kinetiken und die Berechnung der Aktivierungsparameter gezeigt werden. Die praktische Durchführung der kinetischen Arbeiten wird an einigen Beispielen illustriert. Eine Zusammenstellung aller kinetischen Messungen mit Angabe der Anfangskonzentrationen, der Temperatur, des k_2 Wertes, des gemessenen Bereichs, sowie des Verfahrens einschließlich des Meßpunktes und der Molextinktionen bei UV-spektrophotometrisch ausgewerteten Kinetiken findet sich anschließend in den Tab. 21-26.

1.) Auswertung der Geschwindigkeitsmessungen - Ableitung der Geschwindigkeitsgleichungen.

Die an einer Reihe von Systemen durchgeführten Konzentrationsvariationen bestätigten die 2. Reaktionsordnung (1. Ordnung bezüglich

Dien und Dienophil) für die Diels-Alder Reaktionen. Die kinetischen Meßdaten wurden mit Hilfe der unten angeführten integrierten Formen der Geschwindigkeitsgleichungen ausgewertet:

a.) Bei verschiedener Anfangskonzentration $A_0 \neq B_0$

$$k_2 \cdot t = \frac{2.303}{B_0 - A_0} \log \frac{A_0 (B_0 - X)}{B_0 (A_0 - X)}$$

b.) Bei gleicher Anfangskonzentration $A_0 = B_0$

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{A_0 - X} - \frac{1}{A_0}$$

c.) Bei großem Dienophil- oder Dienüberschuß

$$k_2 \cdot t = \frac{2.303}{B_0} \log \frac{A_0}{A_0 - X} ; \text{ bzw. } k_2 \cdot t = \frac{2.303}{A_0} \log \frac{B_0}{B_0 - X}$$

A_0 und B_0 bedeuten dabei die Anfangskonzentrationen an Dien und Dienophil in (Mol/l) und X die umgesetzte Menge in (Mol/l) zur Zeit t (Sek.). k_2 ist die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Addition in (l/Mol·Sek.). Man erhielt k_2 durch graphische Auftragung von $k_2 \cdot t$ gegen t.

Für die UV-spektrophotometrische Auswertung errechnen sich A_0 und B_0 aus der Einwaage, X folgt aus dem gemessenen Extinktionswerten mit Hilfe des Gesetzes von LAMBERT-BEER:

$$d.) \quad \epsilon' = \epsilon \cdot X \cdot d$$

ϵ' bedeutet die gemessene Extinktion, ϵ die Molextinktion, X die Konzentration in (Mol/l) und d die Schichtdicke in (cm). Die zur Berechnung von X benötigten Molextinktionen der Reaktionspartner wurden durch mindestens drei unabhängige Einwaagen bestimmt, wobei sich zugleich die Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes im Meßbereich überprüfen ließ.

Die unter pseudomonomolekularen Bedingungen durchgeführten dilatometrischen Kinetiken wurden nach Gleichung e) ausgewertet.

$$e.) \quad k_2 \cdot t = \frac{2.303}{A_0} \log \frac{h-h_0}{h-h_t} ; \text{ bzw. } k_2 \cdot t = \frac{2.303}{B_0} \log \frac{h-h_0}{h-h_t}$$

Der Ausdruck $\log \frac{h-h_0}{h-h_t}$ entspricht dabei den Größen $\log \frac{A_0}{A_0-X}$ bzw.

$\log \frac{B_0}{B_0-X}$ der Gleichung c). Es bedeuten h_0 , h_t und h die Höhe des Meniskus in der Meßkapillare zur willkürlich festgesetzten Zeit Null, zur Zeit t und am Ende der Reaktion (etwa nach 10 Halbwertszeiten).

2.) Die praktische Durchführung der Geschwindigkeitsmessungen.

Folgende Beispiele sollen die Arbeitsweise erläutern:

a.) Umsetzung von Cyclopentadien mit 2.2-Dichlortetrafluorcyclopentadien in Methylenchlorid bei 20.0°.

2.2-Dichlortetrafluorcyclopentadien ist nicht nur ein sehr aktives, sondern auch ein extrem feuchtigkeitsempfindliches Dienophil. Die Kinetik ließ sich in 10^{-3} molarer Lösung in der Küvette gerade noch messen. Zur Hydrolyse der geringen Menge Dienophil reichen bereits Spuren an Wasser aus. Es mußte deshalb unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß in mit trockenem Stickstoff gespülten Gefäßen und in absolut wasserfreiem Lösungsmittel gearbeitet werden. Die Abweichung der Meßpunkte von der Geraden oberhalb 85 proz. Umsatz ist im Hinblick auf die Empfindlichkeit des Dienophils gegenüber Wasserspuren nicht verwunderlich. Die Umsetzung wurde an der Abnahme des Cyclopentadiens verfolgt.

Zur thermostatisierten Lösung (20.0°) von 8.00 mg Dienophil in 9.80 ccm Methylenchlorid gab man 0.18 ccm einer ebenfalls auf 20.0° eintemperierten Lösung von 115.9 mg Cyclopentadien in 10.0 ccm Methylenchlorid. Die Reaktionslösung wurde sofort in die auf 20.0° thermostatisierte 0.100 cm Quarzküvette gefüllt und die Extinktionsabnahme bei 242.5 μ beobachtet.

Reaktionskonzentration Dien : $3.15 \cdot 10^{-3}$ (Mol/l)
Dienophil : $3.79 \cdot 10^{-3}$ (Mol/l)

Die rechnerische Auswertung der Meßdaten erfolgte nach Gleichung a) für verschiedene Anfangskonzentrationen. Der Umsatz X in (Mol/l) errechnet sich leicht aus der gemessenen Geräteextinktion ϵ'_t zur Zeit t unter Zuhilfenahme des Beerschen Gesetzes (d). Am Meßpunkt absorbiert nur Cyclopentadien ($\epsilon_{2425} = 3180$ in Methylenchlorid).

Tab.15 enthält für verschiedene Reaktionszeiten (Min.) die gemes-

senen Extinktionen ξ'_t , X (Mol/l) sowie $\log \frac{A_0 \cdot (B_0 - X)}{B_0 \cdot (A_0 - X)}$.

Die graphische Auftragung der letzten Spalte der Tab.15 gegen t und Multiplikation der Steigung der Geraden mit dem Faktor $2.303/60 \cdot (B_0 - A_0)$ ergibt k_2 in (l/Mol·Sek.). Abb.4 zeigt die graphische Auftragung.

Tab.15

t (Min.)	ξ'_t	$10^3 \cdot X$ (Mol/l)	$\log \frac{A_0 \cdot (B_0 - X)}{B_0 \cdot (A_0 - X)}$
1.50	672	1.04	0.034
1.75	634	1.16	0.040
2.00	598	1.27	0.047
2.25	565	1.38	0.055
2.50	535	1.47	0.059
2.75	508	1.55	0.065
3.00	482	1.64	0.072
3.50	445	1.75	0.083
4.00	407	1.87	0.096
4.50	375	1.97	0.107
5.00	350	2.05	0.118
5.50	324	2.13	0.131
6.00	303	2.20	0.143
7.00	267	2.31	0.167
8.00	242	2.39	0.185
9.00	210	2.49	0.214
10.0	197	2.53	0.227
11.0	178	2.94	0.251

b.) Dimerisierung von Cyclopentadien in Dioxan bei 70.0°.

Da die Reaktion sehr langsam war, führte man sie in hoher Konzentration bei 70.0° in Ampullen aus.

Die Reaktionslösung von 2.48 g frisch destilliertem Cyclopentadien in 10.0 ccm Dioxan (20.0°) wurde in 10 kleine Glasampullen aufgeteilt. Das Eintauchen dieser Ampullen in einen Thermostaten von 70.0° war der Beginn der Reaktion. In bestimmten Zeitabständen entnahm man Ampullen, schreckte sie in einem Bad auf 20° ab und verdünnte 0.080 ccm des Inhalts auf 10.06 ccm mit Dioxan. Davon verdünnte man erneut Proben 1 : 10 mit Dioxan (Gesamtverdünnung 1 : 1260). Die Extinktionsabnahme maß man in einer 0.100 Quarzküvette am Absorptionsmaximum des Cyclopentadiens bei 242.5 μ ($\xi = 3250$).

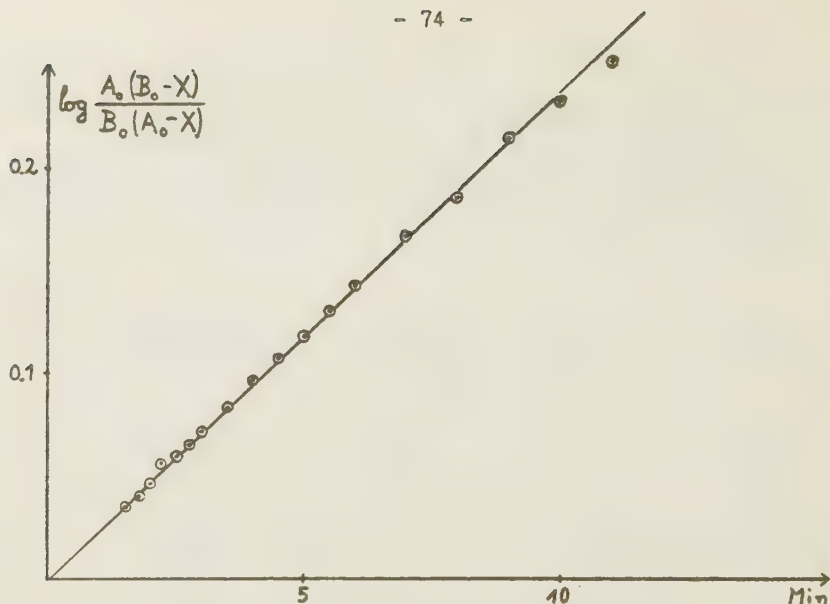


Abb. 4 Kinetik der Umsetzung von Cyclopentadien mit 2.2.-Dichlortetrafluorcyclobutanon in Methylenchlorid bei 20.0°.

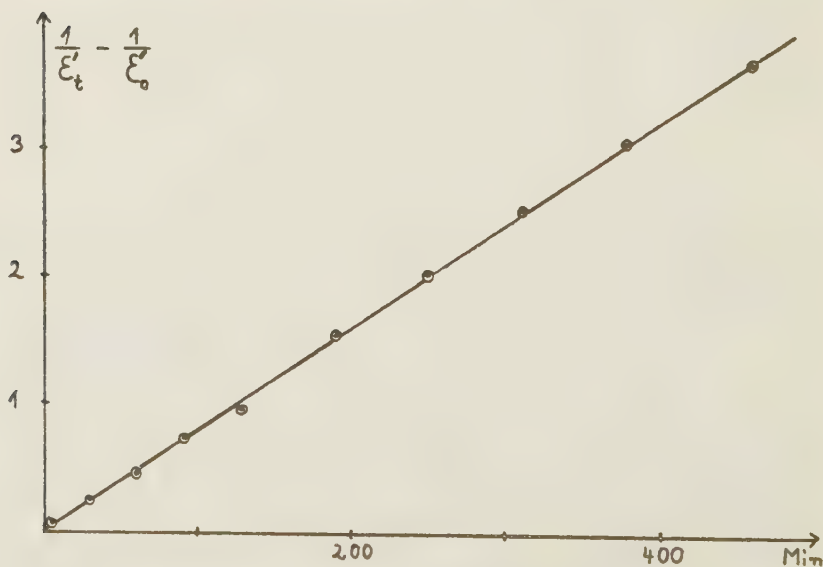


Abb. 5 Kinetik der Cyclopentadiendimerisierung in Dioxan bei 70.0°.

Reaktionskonzentration: Dien = Dienophil = 3.76 (Mol/l).

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte nach Gleichung b) für gleiche Anfangskonzentrationen. Durch Einsetzen des aus der Extinktion mit Hilfe des Beerschen Gesetzes ermittelten Umsatzes nimmt Gleichung b) folgende Form an:

$$k_2 \cdot t = \frac{\xi \cdot d}{F} \left(\frac{1}{\xi'_t} - \frac{1}{\xi'_0} \right)$$

ξ = die Summe der Molextinktionen von Dien und Dienophil (= 6500)

$\xi'_{t,0}$ = Geräteextinktion zur Zeit t bzw. 0.

d = Schichtdicke (= 0.100 cm)

F = Verdünnungsfaktor von Reaktions- zu Meßkonzentration (= 1260)

Tab.16 bietet Werte für t (Min.), ξ'_t und $(1/\xi'_t - 1/\xi'_0)$. Die graphische Auftragung der Werte der letzten Spalte gegen t erlaubte die Berechnung von k_2 .

Abb.5 zeigt die graphische Auftragung und die beachtlich geringe Streuung der Punkte trotz der großen Verdünnung.

Tab. 16

t (Min.)	ξ'_t	$1/\xi'_t - 1/\xi'_0$
5.0	0.938	0.065
30.0	0.804	0.242
60.0	0.691	0.448
90.0	0.576	0.735
125.	0.511	0.956
190.	0.395	1.53
250.	0.330	2.02
310.	0.285	2.51
375.	0.248	3.03
460.	0.215	3.65

c.) Umsetzung von Cyclopentadien mit trans-Dibenzolsulfonyl-äthylen in Dioxan bei 20.0°

5.00 ccm einer thermostatisierten Lösung von 62.4 mg des Dienophils in 10.0 ccm Dioxan verdünnte man mit 19.0 ccm Dioxan. Nach einer Thermostatisierungszeit von 20 Min. wurde die Reaktion durch Zugabe von 1.00 ccm einer ebenfalls auf 20.0° eintemperierten Lösung von 66.9 mg Dien in 10 ccm Dioxan gestartet. In bestimmten Zeitabständen entnahm man Proben von 1.00 ccm und verdünnte mit

Dioxan auf 10.06 ccm. Die Extinktion maß man in einer 0.100 cm Quarzküvette bei 242.5 mμ, also am Maximum des Cyclopentadiens; das Absorptionsmaximum des trans-Dibenzolsulfonyläthylens liegt bei 241 mμ ($\epsilon = 20000$).

Reaktionskonzentration: Dien = $4.05 \cdot 10^{-3}$ (Mol/l)
 Dienophil = $4.05 \cdot 10^{-3}$ (Mol/l)

Bei der Meßwellenlänge absorbieren sowohl Dien ($\epsilon = 3250$) und Dienophil ($\epsilon = 20000$) als auch das Addukt ($\epsilon = 400$). Bedeuteten a_0 die Anfangskonzentration in (Mol/l) an Dien bzw. Dienophil in der UV-Meßkonzentration, x den Umsatz in der UV-Meßkonzentration in (Mol/l), d die Schichtdicke in cm und ϵ' die gemessene Extinktion, so errechnet sich x aus dem Beerschen Gesetz in der Form:

$$\epsilon' = (a_0 - x) \cdot \epsilon_{\text{Dien}} \cdot d + (a_0 - x) \cdot \epsilon_{\text{Phil}} \cdot d + x \cdot \epsilon_{\text{Addukt}} \cdot d$$

$$x = \frac{d a_0 (\epsilon_{\text{Dien}} + \epsilon_{\text{Phil}}) - \epsilon'}{d (\epsilon_{\text{Dien}} + \epsilon_{\text{Phil}} - \epsilon_{\text{Add}})}$$

Der Umsatz X in (Mol/l) in der Reaktionskonzentration ergibt sich durch Multiplikation von x mit dem Verdünnungsfaktor. Nach Einsetzen der so errechneten X Werte in Gleichung b) und graphisches Auftragen von ($1/A_0 - X$ - $1/A_0$) gegen t erhielt man den k_2 Wert, der noch in Sek. umzurechnen war. Tab. 17 gibt die Werte; Abb. 6 die graphische Darstellung wieder.

Tab. 17

t (Min.)	ϵ'_t	$10^4 \cdot x$ (Mol/l)	$10^3 \cdot X$ (Mol/l)	$1/A_0 - X - 1/A_0$
3.00	0.861	0.323	0.325	21
12.0	0.716	0.958	0.963	76
20.0	0.621	1.37	1.38	127
30.0	0.527	1.78	1.79	195
39.0	0.459	2.08	2.09	263
47.0	0.411	2.29	2.30	324
54.0	0.392	2.37	2.38	351
65.0	0.346	2.58	2.59	437
75.0	0.317	2.70	2.71	499
90.0	0.290	2.82	2.83	562
113.	0.242	3.03	3.04	743
145.	0.198	3.22	3.23	973

d.) Umsetzung von 9.10-Dimethylantracen und Fumardinitril in Dioxan bei 85.0°

Man mischte 5.136 mg Dien in 10 ccm Dioxan mit 313.3 mg Dienophil in 15 ccm Dioxan bei 20.0° und verteilte die Reaktionslösung sofort auf 16 Ampullen. Das Eintauchen der Ampullen in einen Thermostaten mit 85.0° war der Beginn der Reaktion. In bestimmten Zeitabständen entnahm man Ampullen, schreckte sie auf 20° ab und maß sofort die Abnahme der Dienbande bei 401 mμ in 0.100 cm Quarzküvetten ($\epsilon = 9650$).

Reaktionskonzentration Dien = 0.996 10^{-3} (Mol/l)

Dienophil = 0.160 (Mol/l)

Die Auswertung der Meßdaten geschah nach Gleichung c) für großen Dienophilüberschuß. Aus der Kombination des Beerschen Gesetzes mit Gleichung c) ergibt sich folgende Formel:

$$k_2 \cdot t = 2.303/B_0 \log \cdot \xi'_0/\xi'_t$$

Tab.18 enthält die entsprechenden Meßwerte. Die Auftragung von $\log \xi'_0/\xi'_t$ gegen t erlaubt die Ermittlung der RG-Konstanten in (1/Mol·Min.), die Division durch 60 ergibt die RG-Konstante in (1/Mol·Sek.).

Abb.7 zeigt die graphische Auftragung.

Tab. 18

t	ξ'_t	ξ'_0/ξ'_t	$\log \xi'_0/\xi'_t$
2.00	0.818	1.17	0.068
5.00	0.687	1.40	0.145
7.00	0.611	1.57	0.196
9.00	0.538	1.78	0.250
11.0	0.461	2.08	0.318
13.0	0.400	2.50	0.398
15.0	0.354	2.71	0.433
17.0	0.310	3.10	0.491
19.0	0.269	3.57	0.553
21.0	0.235	4.09	0.611
23.0	0.201	4.77	0.678
26.0	0.170	5.64	0.751
29.0	0.139	6.90	0.838
32.0	0.115	8.35	0.921
37.0	0.076	12.61	1.10
45.0	0.050	19.2	1.28

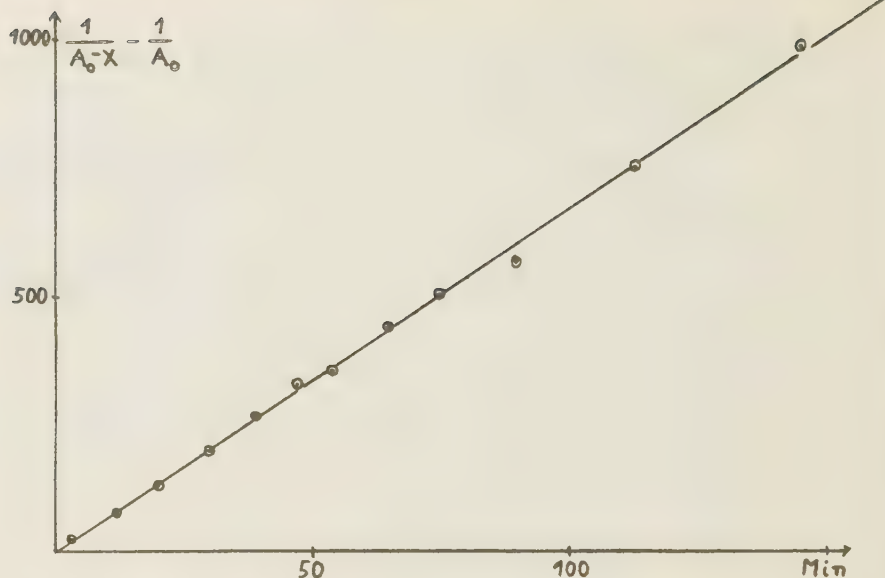


Abb. 6 Kinetik der Umsetzung von Cyclopentadien mit trans-Dibenzolsulfonyläthylen in Dioxan bei 20,0°.

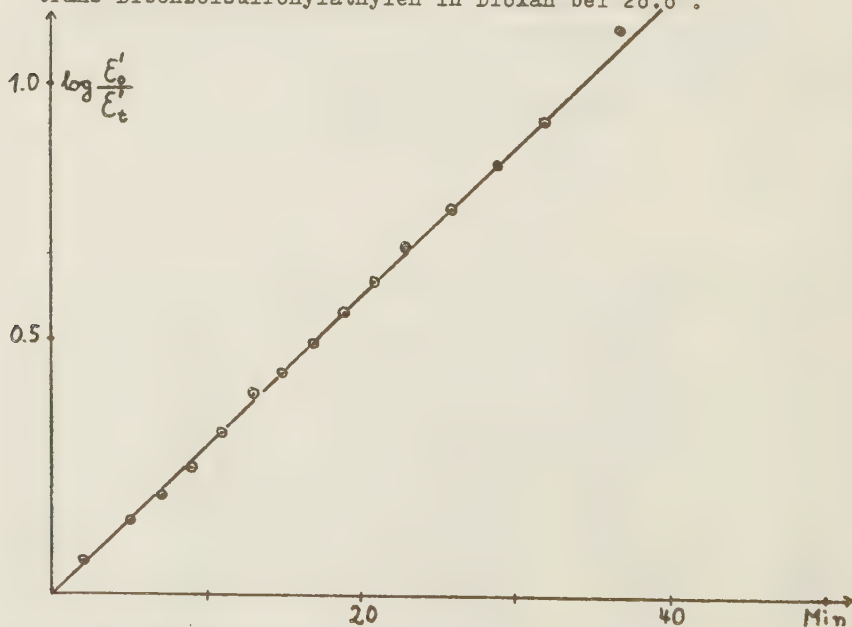


Abb. 7 Kinetik der Umsetzung von 9.10-Dimethylantracen mit Fumardinitril in Dioxan bei 85,0°.

e.) Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Styrol in Dioxan bei 85.4°.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsparameter dieser Dienaddition wurden mit Hilfe der UV-Methode zwischen 100 und 130° gemessen. Diese Werte sollten durch die Dilatometrie überprüft werden; die Übereinstimmung der k_2 Werte nach den verschiedenen Meßmethoden war gut. (s. Tab.7 S.26)

11.82 g Dien und 4.458 g Dienophil wurden zu je 25 ccm mit Dioxan aufgefüllt. (der Styrollösung waren 100 mg Hydrochinon zugesetzt). Gleiche Volumenteile dieser Lösungen mischte man und füllte die Reaktionsmischung sofort in das Dilatometer. Nach einer Thermostatisierungszeit von 20 Min. wurden Nullzeit und Nullhöhe des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare festgelegt und h_t zu verschiedenen Zeiten t bestimmt. Der Endwert wurde nach etwa 10 Halbwertszeiten abgelesen.

Reaktionskonzentration Dien = 0.866 (Mol/l)
Dienophil = 0.0880 (Mol/l)

Die Reaktion wurde nach der abgewandelten Form e) von Gleichung a) ausgewertet. Die Gesamtabnahme $h - h_0$ betrug 152.6 Skalenteile. Tab.19 zeigt die Meßwerte.

Tab. 19

t (Min.)	$h-h_t$	$\log h-h_0/h-h_t$
0	152.6	
10.0	147.2	0.015
20.0	142.1	0.030
30.0	137.3	0.046
40.0	133.0	0.059
50.0	128.0	0.076
60.0	123.8	0.091
85.0	113.1	0.129
95.0	109.8	0.143
105.0	105.9	0.159
120.0	100.3	0.182
130.0	97.0	0.196
145.0	91.9	0.220
160.0	87.9	0.240
175.0	83.3	0.262
200.0	77.3	0.295
215.0	72.3	0.323
235.0	67.1	0.357
260.0	61.9	0.391
285.0	56.4	0.433
305.0	52.7	0.461

Fortsetzung Tab. 19

325.0	49.2	0.491
375.0	41.4	0.567
400.0	38.0	0.603
455.0	31.2	0.688

Durch graphische Auftragung der Werte der letzten Spalte in Tab.19 gegen t erhielt man die Steigung, die mit dem Faktor $2.303/0.866 \cdot 60$ multipliziert k_2 in (l/Mol'Sek.) ergab. Abb.8 zeigt die graphische Auftragung.

3. Bestimmung der Aktivierungsparameter aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Aktivierungsenergie E_A in (Kcal) und der Stoßfaktor A bzw. sein Logarithmus ließen sich aus der ARRHENIUS-Gleichung ermitteln:

$$f) \quad \log k = \log A - \frac{E_A}{2.303 RT}$$

R = allg. Gaskonstante (1.987 cal/Grad · Mol)

T = abs. Temp, k = Geschwindigkeitskonstante

Durch graphisches Auftragen der $\log k$ Werte gegen $1/T$ läßt sich aus der Steigung der Geraden E_A und $\log A$ berechnen.

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^* in (Kcal) sowie die Aktivierungsentropie ΔS^* wurden aus der EYRING-Gleichung erhalten:

$$g) \quad \log k/T = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{4.576} - \frac{\Delta H^*}{4.576 \cdot T}$$

k_B = Boltzmann-Konstante h = Plancksches Wirkungsquantum

Die Auftragung von $\log k/T$ gegen $1/T$ ergibt wieder eine Gerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenthalpie berechnen läßt.

Für die Berechnung von ΔS^* diente eine umgewandelte Form der Gleichung f):

$$h) \quad \Delta S^* = 2.303 \cdot R (\log k - \log k_B/h - \log T) + \Delta H^*/T$$

Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter wurden mindestens fünf k_2 Werte einer Reaktion bei mindestens drei verschiedenen Temp. bestimmt.

Tab.20 bietet die Werte für k_2 , $\log k_2$, $\log k_2/T$, T und $1/T$ für

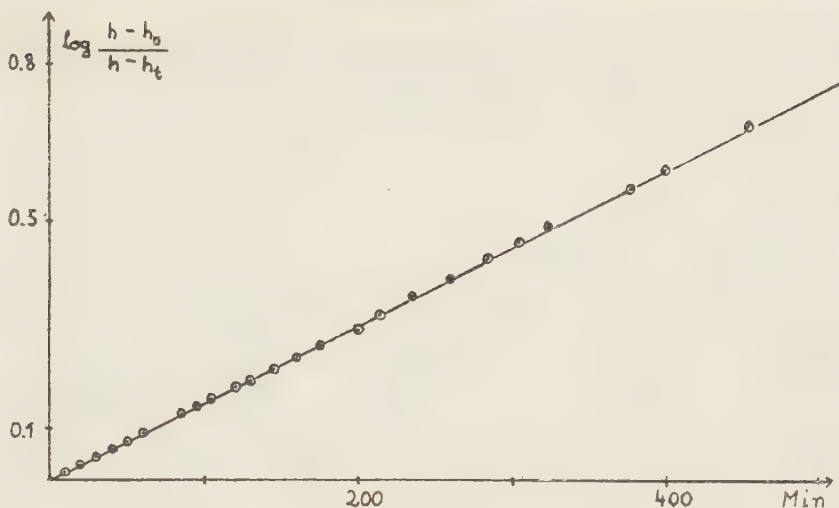


Abb. 8 Kinetik der Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien (I) mit Styrol in Dioxan bei 85.4° .

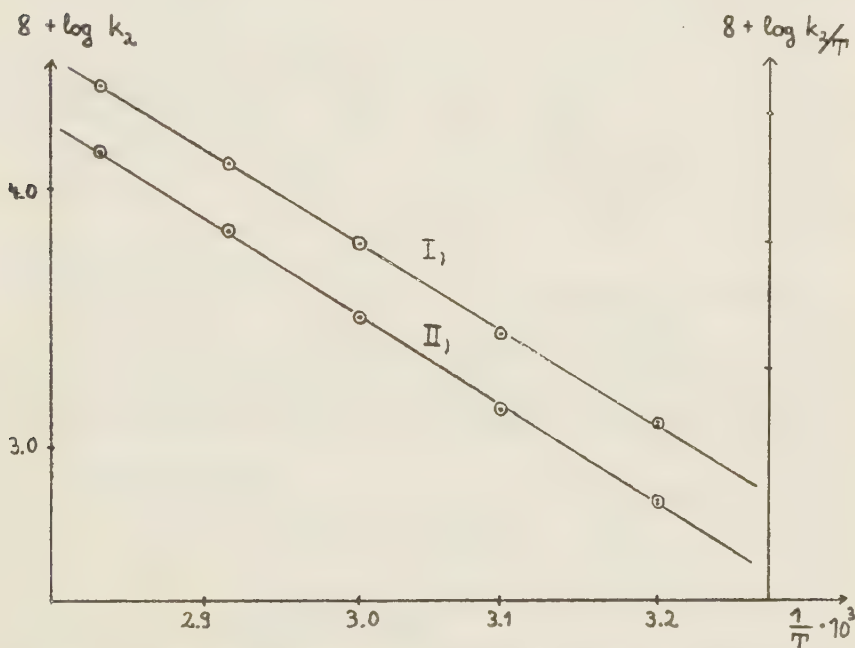


Abb.9,10 Graphische Bestimmung der Aktivierungsenergie (I) und der Aktivierungsenthalpie (II) der Cyclopentadiendimerisierung in Dioxan.

die Ermittlung der Aktivierungsparameter am Beispiel der Cyclopentadiendimerisierung. Die Auftragung von $\log k_2$ und $\log k_2/T$ gegen $1/T$ ist in Abb.9 und 10 wiedergegeben.

Tab. 20

$10^6 k_2$ (l/Mol Sek.)	$8 + \log k_2$	$8 + \log k_2/T$	T	$10^3 \cdot 1/T$
142.6	4.154	1.606	353.1	2.832
69.3	3.841	1.306	343.1	2.914
32.3	3.509	0.987	333.1	3.002
14.0	3.145	0.636	323.1	3.095
6.23	2.794	0.298	313.1	3.194
6.10	2.785	0.289	313.1	3.194

Die gemessenen Aktivierungsenergien konnten in der Regel mit einem kleineren Fehler als ± 0.3 kcal bestimmt werden. Der Aktivierungsenergie für die Addition des Cyclopentadiens an Cyclopentadien muß man wegen der bei den Kinetiken bereits bei etwa 30% Umsatz aufgetretenen Adduktabscheidung die doppelte Fehlertoleranz einräumen. Für die Reaktionen von Maleinsäuredimethylester und Acrylsäuremethylester an Cyclopentadien erhöht sich, da die hier bereits konkurrenzfähige Cyclopentadiendimerisierung nicht berücksichtigt wurde, der Fehler in der Aktivierungsenergie auf $-0.6, + 0.2$ kcal/Mol.

4. Aufführung der gemessenen Kinetiken.

In den folgenden Tabellen sind alle Kinetiken unter Angabe des Meßverfahrens, der Konzentrationen, der Temperatur, der gefundenen k_2 -Werte und des jeweils gemessenen Umsatzes verzeichnet.

Tab.21 Umsetzung des Cyclopentadiens mit verschiedenen Dieno-
philen in Dioxan.

Anfangskonzentration		Temp.	$10^6 \cdot k_2$	gemessen u.linear v. bis % Umsatz	ϵ_{Dien^1} $\epsilon_{\text{Dienophil}}$ ϵ_{Addukt} (Meßwellen- länge in μ)
Dien	Dienophil	(°C)	(l/Mol·Sek.)		
$10^2 \cdot (\text{Mol/l})$					
1) <u>Tetracyanäthylen</u>					1 200
o.o115	o.o115	20.0	440 000 000	57-83 ²⁾	11 200
o.o115	o.o115	20.0	480 000 000	68-85 ²⁾	-
o.o108	o.o108	20.0	400 000 000	68-85 ²⁾	(259)
2) <u>Fumarylchlorid</u>					2 500
o.o608	o.o608	20.0	5 300 000	19-66 ²⁾	11 200
					800
o.o572	o.o572	20.0	5 000 000	20-65 ²⁾	(230)
3) <u>Tricyanäthylen</u>					3 250
o.o697	o.o697	20.0	4 930 000	25-75 ²⁾	12 400
o.o739	o.o739	20.0	4 930 000	35-72 ²⁾	-
o.o776	o.o776	20.0	4 630 000	35-80 ²⁾	(242.5)
4) <u>2,2-Dichlortetrafluorcyclobutanon</u> ³⁾ <u>in Methylenchlorid</u>					
o.245	o.521	20.0	1 180 000	42-77 ²⁾	3 180
o.315	o.360	20.0	1 310 000	26-80 ²⁾	80
o.315	o.379	20.0	1 430 000	33-80 ²⁾	-
o.309	o.687	20.0	1 260 000	43-88 ²⁾	(242.5)
5) <u>1,1-Dicyanäthylen</u>					3 250
2.70	2.70	20.0	443 000	15-50 ²⁾	900
2.37	2.37	20.0	470 000	9-55 ²⁾	-
2.37	2.37	20.0	453 000	9-50 ²⁾	(242.5)
6.) <u>trans-Dibenzolsulfonyläthylen</u>					
o.445	o.445	40.0	287 000	25-85	3 250
o.420	o.420	35.0	220 000	10-80	20 000

Fortsetzung Tab. 21

o.42o	o.42o	3o.o	182 000	15-80	41o
o.4o5	o.4o5	2o.o	113 000	8-80	(242.5)
o.444	o.444	15.o	87 200	10-70	

7) N-Phenylmaleinimid

o.2o8	o.2o8	4o.o	17o 000	10-83	3 25o
o.212	o.212	4o.o	164 000	5-65	1 65o
o.2o7	o.2o7	4o.o	172 000	10-84	1 91o
o.227	o.227	3o.o	1o8 000	6-78	(242.5)
o.227	o.227	3o.o	113 000	8-77	
o.21o	o.21o	25.o	85 000	3-85	
o.21o	o.21o	2o.o	7o 700	5-85	

8.) Maleinsäureanhydrid

o.212	o.212	4o.o	145 000	9-7o	3 25o
o.212	o.212	4o.o	15o 000	9-75	1 o2o
o.213	o.212	3o.o	87 500	10-68	6o
o.213	o.213	3o.o	9o 800	6-68	(242.5)
o.196	o.196	2o.o	55 100	1-7o	
o.196	o.196	2o.o	55 100	1-65	
o.2o2	o.2o2	2o.o	55 300	2-75	
o.27o	o.27o	15.o	42 100	6-78	

9) N-Methylmaleinimid

o.22o	o.22o	4o.o	11o 000	9-75	3 25o
o.2o1	o.2o1	3o.o	64 100	2-68	1 o6o
o.2o1	o.2o1	3o.o	66 500	2-68	1oo
o.198	o.198	2o.o	38 400	3-6o	(242.5)
o.2o2	o.2o2	2o.o	41 000	5-65	
o.198	o.198	2o.o	39 800	6-65	

9a) Maleinimid

o.259	o.259	4o.o	47 100	o-69	3 25o
					1 24o
o.5o2	o.5o2	4o.o	45 200	1-75	9o
					(242.5)

1o) trans-Benzoyl-benzolsulfonyläthylen⁷⁾

1.52	1.52	4o.o	74 500	10-81	-
1.39	1.39	35.o	56 100	10-78	14 70o
1.5o	1.5o	3o.o	44 400	2o-83	1 6oo

Fortsetzung Tab. 21

3.57	3.58	20.0	28 200	30-80	(270)
3.88	3.88	20.0	27 600	25-85	
3.88	3.88	15.0	20 600	20-80	

11) trans-Dibenzoyläthylen

2.39	2.39	40.0	38 600	11-90	-
3.88	3.88	35.0	29 000	25-85	19 900
4.20	4.20	30.0	23 200	12-85	2 330
4.20	4.20	20.0	13 700	15-92	(270)
4.20	4.20	20.0	13 700	30-90	

11 a) trans-Diacetyläthylen

					2 500
5.12	5.12	40.0	8 950	6-75	14 000
					130
5.38	5.38	40.0	9 050	10-78	(230)

12) p-Benzochinon

10.9	10.9	40.0	25 500	22-86	3 250
4.97	4.97	40.0	26 000	10-80	19 400
4.86	4.86	35.0	19 400	13-77	3 800
5.14	5.14	35.0	20 000	12-70	(242.5)
4.99	4.99	30.0	14 600	12-80	
4.91	4.91	20.0	8 940	10-80	
5.08	5.08	20.0	8 780	10-80	

13) cis-Dibenzolsulfonyläthylen

3.98	3.98	40.0	6 350	10-55 ⁴⁾	3 250
3.98	3.98	35.0	4 830	2-55 ⁴⁾	14 200
3.73	3.73	30.0	3 580	4-60 ⁴⁾	300
3.84	3.84	20.0	1 880	1-70 ⁴⁾	(242.5)
3.76	3.76	20.0	1 880	7-65 ⁴⁾	

13 a) cis-Ditosyläthylen

					470
3.47	3.47	40.0	3 980	1-60 ⁴⁾	15 200
					1 310
3.52	3.52	40.0	4 100	3-60 ⁴⁾	(265)

14) Maleinsäuredinitril⁷⁾

12.5	12.5	40.0	3 100	6-80	3 250
12.5	12.5	30.0	1 710	20-83	1 650

Fortsetzung Tab.21

12.5	12.5	30.0	1 740	17-80	-
15.1	15.1	25.0	1 220	12-72	(242.5)
15.1	15.1	20.0	880	12-80	
15.1	15.1	20.0	889	8-80	
15) <u>Fumarsäuredinitril</u>					
12.4	12.4	40.0	3 620	6-80	3 250
11.6	11.6	35.0	2 280	8-81	1 810
11.3	11.3	30.0	1 660	7-78	-
12.4	12.4	20.0	810	5-75	(265)
12.4	12.4	20.0	805	10-70	
16) <u>Fumarsäuredimethylester</u>					
13.2	13.2	40.0	2 680	5-80	2 250
13.3	13.3	35.0	2 020	10-80	1 360
13.2	13.2	30.0	1 430	5-85	-
13.5	13.5	20.0	738	10-73	(242.5)
13.5	13.5	20.0	734	10-65	
16 a) <u>Fumarsäurediäthylester</u>					
14.0	14.0	40.0	2 380	25-80	3 250
					1 470
					-
13.0	13.0	40.0	2 420	1-79	(242.5)
16 b) <u>Fumarsäure</u>					
12.5	12.5	40.0	2 200	4-70	3 250
					1 120
					-
12.5	12.5	40.0	2 200	4-74	(242.5)
17) <u>Dibenzoylacetylen</u>					
14.2	4.37	20.0	654	27-70 ⁵⁾	-
					22 500
					12 300
11.6	5.72	20.0	720	29-77 ⁵⁾	(270)
18) <u>Acetylendicarbonsäuredimethylester</u>					
54.1	54.1	40.0	1 430	12-70 ²⁾	25
8.89	8.89	40.0	1 380	3-65	s. ⁶⁾
53.3	53.3	30.0	685	14-78	1 250
68.2	68.2	20.0	316	12-65 ²⁾	(280)
52.8	52.8	20.0	307	12-74	
67.6	67.6	15.0	205	10-68	

Fortsetzung Tab. 21

19 a) cis-Benzoyl-benzolsulfonyläthylen

					3 200
7.10	7.10	40.0	258	0.5-77	17 300
7.89	7.89	40.0	268	0-69	11 100
6.83	6.83	40.0	270	0-65	(240)

20) cis-Dibenzoyläthylen

6.51	6.51	80.0	2 350	10-48 ²⁾	470
4.86	4.86	70.0	1 400	5-60 ²⁾	17 300
4.86	4.86	70.0	1 380	5-60 ²⁾	4 110
26.3	5.84	40.0	250	6-90	(265)
26.3	5.84	40.0	250	6-80	
22.1	5.53	30.0	136	2-70	
39.8	5.85	30.0	127	6-75	
47.3	6.70	20.0	66.7	12-95	

21) Acrylsäuremethylester⁷⁾

34.5	342	40.0	61.2	12-91	3 250
34.5	354	35.0	41.3	10-87	100
34.5	394	30.0	28.3	10-65	-
34.9	343	30.0	26.8	10-65	(242.5)
37.4	352	20.0	11.8	10-60	

22) Acrylnitril⁷⁾

37.3	425	40.0	45.0	11-85	3 250
37.0	370	40.0	50.0	7-85	-
38.4	564	20.0	10.4	9-75	-
38.4	605	20.0	10.4	7-78	(242.5)

23) Maleinsäuredimethylester^{7,8)}

45.6	45.6	80.0	509	6-64 ²⁾	3 250
45.8	45.8	70.0	256	5-65 ²⁾	810
47.0	47.0	60.0	135	4-65 ²⁾	-
52.8	52.8	30.0	14.4	10-70	(242.5)
52.8	52.8	30.0	14.6	1-55	
38.0	38.0	20.0	6.34	5-70	

24) Cyclopentadiendimerisierung

369	-	80.0	143	3-80	3 250
376	-	70.0	69.2	6-78	3 250

Fortsetzung Tab.21

377	-	60.0	32.3	3-60	-
372	-	50.0	14.0	3-75	(242.5)
214	-	40.0	6.25	0-65	
366	-	40.0	6.10	1-66	

25) Cyclohexadien-(1.3) und Maleinsäureanhydrid

30.3	30.3	70.0	1 520	15-86	4 800
29.2	29.2	70.0	1 520	18-74	630
19.2	19.2	60.0	830	15-80	-
29.0	29.0	55.0	620	9-80	(260)
29.6	29.6	50.0	468	12-81	
31.0	31.0	40.0	255	1-65	
29.2	29.2	40.0	262	1-45	
15.6	15.6	40.0	268	2-65	

Zu Tab. 21

- 1) Molextinktion des Diens, (Dienophils, Addukts) bei der Meßwellenlänge.
- 2) Bei noch höherem Umsatz leichte Abweichung von der Geraden.
- 3) In Methylenchlorid als Lösungsmittel.
- 4) Bei höherem Umsatz Ausfallen des Addukts.
- 5) Bis zu diesem Umsatz nicht ganz linear.
- 6) Molextinktion Dien + Dienophil.
- 7) Die RG-Konstanten sind nicht bezüglich auftretender Isomeren-gemische korrigiert.
- 8) Die RG-Konstanten sind nicht bezüglich der konkurrierenden Cyclopentadiendimerisierung korrigiert. Bei Berücksichtigung der Cyclopentadiendimerisierung werden die RG-Konstanten um 15-25 proz. kleiner.

Tab.22 Umsetzung des Hexachlorcyclopentadiens mit verschiedenen Dienophilen in Dioxan.

Anfangskonzentration $10^3 \cdot (\text{Mol/l})$	Temp. (°C)	$10^6 \cdot k_2$ (l/Mol·Sek.)	gemessen u.linear v. bis % Umsatz	$\epsilon_{\text{Dien}^1)$ $\epsilon_{\text{Dienophil}}$ (Meßwellen- länge in μm)
Dien	Dienophil			

1) Cyclopentadien

6.32	130	110.0	5 000	5-45 ²⁾	1 610
6.32	130	100.0	3 400	2-40 ²⁾	-
958	958	70.0	718	15-85	(325)
1016	1016	60.0	385	14-81	
942	942	50.0	195	12-75	
952	952	40.0	100	2-65	

2) para-Methoxystyrol

106	1187	130.0	1 540	15-70 ²⁾	1 610
807	807	130.0	1 660	20-55 ²⁾	10
808	808	130.0	1 580	14-50 ²⁾	(325)

3) Styrol

163	1957	130.0	758	20-93	1 610
6.54	218	130.0	741	4-50 ²⁾	-
64.5	996	130.0	754	8-85 ²⁾	(325)
161	2 140	120.0	481	8-92	
161	2170	114.5	353	5-96	
161	2100	110.0	287	18-95	
161	2140	100.0	162	14-90	

4) para-Nitrostyrol³⁾

598	598	130.0	540	6-85	1 380
548	548	130.0	536	8-75	13 220
					(310)

5) 2,3-Dihydrofuran

158	4000	130.0	333	13-65 ^{2,4)}	1 610
161	3620	130.0	338	12-60 ^{2,4)}	-
1430	1430	130.0	311	5-25 ^{2,4)}	(325)

Fortsetzung Tab.22

6) Äthylvinyläther

1 610

161	5160	130.0	211	10-68 ^{2,4)}	-
161	5060	130.0	214	10-60 ^{2,4)}	(325)

7) Norbornen

1 610

160	907	130.0	73.8	12-70	-
158	1230	130.0	70.3	6-70	(325)

8) Cyclopenten

1 610

1430	1430	140.0	97.7	8-75	-
1430	1430	130.0	58.0	8-74	(325)
144	2450	120.0	34.3	9-72	-
144	1962	115.0	27.1	5-65	(325)
144	1920	110.0	20.5	7-65	-

9) Maleinsäureanhydrid

1 610

1420	1420	140.0	52.0	5-71	-
140	2130	130.0	27.8	1-67	(325)
1460	1460	130.0	29.1	6-75	-
1420	1420	110.0	8.31	6-55	(325)
1420	1420	100.0	4.41	3-55	-

10) α-Methylstyrol

1 610

107	3060	130.0	8.55	3-60 ²⁾	-
160	2120	130.0	8.17	1-53 ²⁾	(325)

11) Cyclohexen

1 610

107	3830	130.0	2.87	2-76	-
140	2650	130.0	3.00	0-68	(325)

12) β-Methylstyrol

1 610

160	2140	130.0	2.8	1-30	-
107	3302	130.0	2.9	4-60	(325)

13) para-Dioxen

1 610

107	3810	130.0	2.4	1-55 ²⁾	-
					(325)

1) Molextinktion des Diens (Dienophils). Das Addukt absorbiert außer beim para-Nitrostyrol an der Meßwellenlänge nicht. (s. 3)

Fortsetzung Tab. 22

- 2) Bei noch höherem Umsatz geringe Abweichung von der Geraden.
- 3) Molextinktion des para-Nitrostyroladdukts = 1010.
- 4) Leichte Verfärbung, die mit der Reaktion zunimmt.

Tab.23 Umsetzung des Dimethoxytetrachlorcyclopentadiens mit verschiedenen Dienophilen in Dioxan.

(Die Kinetiken wurden bei 85.4° im Dilatometer gemessen.)

Anfangskonzentration 10 ³ . (Mol/l)		10 ⁶ . k ₂ (l/Mol·Sek.)	gemessen und linear von bis % Umsatz
Dien	Dienophil		
<u>1) Cyclopentadien</u>			
20.2	767	2110 ¹⁾	4-90
654	66.7	2180	15-95
568	40.5	2020	20-85
<u>2) para-Nitrostyrol</u>			
785	143	167	8-80
797	136	164	5-85
<u>3) para-Methoxystyrol</u>			
702	115	145	3-70
687	122	151	3-75
<u>4) Styrol</u>			
692	124	113	5-78
84.7	1740	121	8-80
85.9	1710	119	3-88
<u>5) Maleinsäureanhydrid</u>			
81.0	1870	97.0	6-88
88.0	1364	92.6	6-90
<u>6) Äthylvinyläther</u>			
756	88.2	15.8 ²⁾	1-75
<u>7) Cyclopenten</u>			
949	21.7	5.9 ²⁾	1-75

Fortsetzung Tab. 23

- 1) Alle Meßpunkte wurden bezüglich der Cyclopentadiendimerisierung korrigiert.
- 2) Die Endhöhe (h) wurde berechnet.

Tab.24 Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln bei 85.4°.

(Die Kinetiken wurden im Dilatometer gemessen.)

Anfangskonzentration $10^3 \cdot (\text{Mol/l})$		$10^5 \cdot k_2$	gemessen und linear von
Dien	Dienophil	(l/Mol·Sek.)	bis % Umsatz

1) in Dimethylformamid

860	90.1	10.8	6-85
984	86.3	11.5	7-80

2) in Nitrobenzol

998	78.4	10.20	5-87
878	102.	10.20	6-88

3) in Benzoesäureäthylester

997	78.2	9.56	2-88
1067	81.4	9.50	4-80

4) in Toluol

936	179	6.66	2-80
1010	105	6.56	3-86

5) in Dioxan

866	88.0	6.66 7.00 ¹⁾	3-80
-----	------	----------------------------	------

- 1) Berechnet aus E_A und $\log A$, die mit der UV-Meßmethode bestimmt wurden(s. Tab. 7 Nr.3)

Tab.25 Umsetzung von 9.10-Dimethylantracen mit Fumardinitril
in verschiedenen Lösungsmitteln.

Anfangskonzentration $10^3 \cdot (\text{Mol/l})$	Temp. (°C)	$10^3 \cdot k_2$ (l/Mol·Sek.)	gemessen u.linear v. bis % Umsatz	$\xi_{\text{Dien}}^{1)}$ (Meßwellen- länge in mμ)
Dien	Dienophil			

1) in Dichloressigsäure

1.34	6.88	85.0	419	8-78 ²⁾	8 000
1.53	6.88	85.0	411	20-80 ²⁾	(402)
1.48	17.1	65.0	179	8-75 ²⁾	
1.78	62.7	40.0	41.5	30-84 ²⁾	
1.74	62.7	40.0	45.0	15-93	
1.70	79.6	35.0	34.4	20-86	
1.74	108	30.0	26.6	20-90	
1.78	144	20.0	17.7	12-88	
1.44	144	20.0	17.4	15-90	

2) in Bromoform

1.39	125	85.0	20.0 ^{2,3)}	0-61	7 750
1.21	54.8	85.0	23.0 ^{2,3)}	0-45	(409)

3) in Chloroform

1.07	42.0	95.0	34.1	9-88	8 800
1.22	45.1	95.0	32.6	5-90	(402)
0.934	61.6	85.0	21.2	10-90	
1.18	68.4	85.0	22.0	2-87	
0.964	62.7	75.0	14.1	0-93	
1.09	100.	70.0	11.1	12-88	

4) in Essigsäure

1.17	99.7	85.0	20.0	0-85	9 160
1.09	56.4	85.0	20.8	13-78	(399)

5) in Methanol

1.18	69.0	85.0	19.5	0-50 ^{2,4)}	9 720 (398)
------	------	------	------	----------------------	----------------

6) in Äthanol

0.907	75.7	85.0	16.3	15-82 ²⁾	9 950
-------	------	------	------	---------------------	-------

Fortsetzung Tab. 25

0.915	114	85.0	16.6	5-85 ²⁾	(398)
7) <u>in Tetrachlorkohlenstoff</u>					
0.975	42.3	85.0	14.9	7-70 ²⁾	9 220
1.08	32.0	85.0	15.0	0-78 ²⁾	(402)
8) <u>in Methylenchlorid</u>					
1.05	82.9	95.0	20.8	12-95	9 100
1.23	75.9	90.0	16.9	8-93	(401)
1.00	92.6	85.0	13.7	8-85	
1.05	60.1	85.0	14.0	10-84	
1.01	130	70.0	6.68	9-85	
0.953	189	70.0	6.72	8-93	
9) <u>in 1.2-Dichloräthan</u>					
1.03	52.0	85.0	13.2	2-90	9 300
1.05	135	85.0	13.9	6-85	(402)
10) <u>in Nitromethan</u>					
1.22	77.8	85.0	12.3	1-65 ²⁾	8 750
1.03	81.6	85.0	12.3	12-75 ²⁾	(400)
11) <u>in Acetonitril</u>					
1.16	150	85.0	9.02	18-90	3 410
2.12	144	85.0	9.00	15-85	(398)
12) <u>in Pyridin</u>					
1.04	238	85.0	8.00	12-93	9 100
1.08	139	85.0	7.85	7-92	(403)
13) <u>in Dioxan</u>					
0.996	160	85.0	6.93	1-94	10 100
		85.0	6.56 ⁵⁾		(401)
14) <u>in Dimethylsulfoxyd</u>					
1.18	116	95.0	10.5	2-90	8 730
1.03	107	95.0	10.3	1-90	(402)
1.12	264	85.0	6.45	15-90	
1.00	58.8	85.0	6.62	7-85	
1.17	258	75.0	3.95	9-83	

Fortsetzung Tab. 25

1.26	272	70.0	3.11	8-90	
15) <u>in Dimethylformamid</u>					
1.15	122	85.0	4.24	6-80 ^{2,3)}	9 200
0.970	90.4	85.0	4.25	6-78 ^{2,3)}	(401)
16) <u>in Triäthylamin</u>					
1.12	100	85.0	4.16	2-73 ^{2,3)}	10 560 (399)
17) <u>in Aceton</u>					
1.27	186	95.0	6.60	9-89	9 300
0.912	176	95.0	6.51	9-88	(399)
0.999	82.8	85.0	4.03	2-90	
0.893	271	75.0	2.75	15-85	
0.909	282	75.0	2.34	4-80	
1.24	289	70.0	1.78	6-90	
18) <u>in 1.2-Dimethoxyäthan</u>					
1.28	264	85.0	2.84	20-85	9 430
1.04	254	85.0	2.86	0-93	(400)

-
- 1) Molextinktion Dien; Dienophil und Addukt absorbieren am Meßpunkt nicht.
 - 2) Bei höherem Umsatz leichte Abweichung von der Geraden.
 - 3) Verfärbung
 - 4) Die Kinetik bekam ab 50 % Umsatz einen Gang nach unten. Wurden die Ampullen nicht mit HCl ausgekocht, trat die Abweichung noch früher ein.
 - 5) Aus E_A und $\log A$ von Lit. 7) berechnet.

Tab.26 Umsetzung von Cyclopentadien mit trans-Dibenzoyläthylen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 40.0° C.

Anfangskonzentration 10 ³ . (Mol/l)		10 ⁴ . k ₂ (l/Mol.Sek.)	gemessen ¹⁾ und linear von bis % Umsatz
Dien	Dienophil		
<u>1) in Methanol</u>			
38.0	38.0	14.6	30-95
39.4	39.4	14.2	30-94
<u>2) in Nitromethan</u>			
39.7	39.7	6.50	30-82
<u>3) in Methylenchlorid</u>			
33.2	33.2	4.76	20-92
33.2	33.2	4.92	20-92
<u>4) in Dioxan</u>			
23.9	23.9	3.86	11-90

1) Die Kinetiken wurden UV-spektrophotometrisch bei 270 mμ gemessen. Die Proben verdünnte man dabei mit 1 : 55 Volumenteilen Dioxan. In der Vergleichsküvette befand sich ebenfalls Dioxan, das mit 1/55 Lösungsmittel verdünnt war. So konnten die Molextinktionen in Dioxan bei allen Messungen verwendet werden.

$$\epsilon_{\text{Dien}} = 0, \epsilon_{\text{Dienophil}} = 19\,900, \epsilon_{\text{Addukt}} = 2\,330$$

Literatur

1. O.DIELS und K.ALDER, Liebigs Ann.Chem. 460,98 (1928).
2. K.ALDER in "Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie" Teil I, S.251, Verlag Chemie, Berlin 1943.
K.ALDER in "Präparative Organische Chemie" Teil II, S.125, Verlag Chemie, Weinheim 1953.
K.ALDER und M.SCHUMACHER, bei L.ZECHMEISTER in "Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe" Band X, S.1, Springer-Verlag, Wien 1953.
J.A.NORTON, Chem.Reviews 31,319 (1942).
M.C.KLOETZEL, Org.Reactions 4,1 (1948).
H.L.HOLMES, ebenda 4,60 (1948).
L.W.BUTZ und A.W.RYTINA, ebenda 5,136 (1949).
3. R.B.WOODWARD und T.J.KATZ, Tetrahedron(London) 5,70 (1959).
4. J.A.BERSON und A.REMANICK, J.Amer.chem.Soc. 83,4947 (1961).
5. C.H.WALLING und H.J.SCHUGAR, ebenda 85,607 (1963).
6. R.HUISGEN in Houben-Weyl Band III/1 S.99 "Methoden der Organischen Chemie", Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1955.
7. J.SAUER, H.WIEST und A.MIELERT, Z.Naturforsch. 17b,203(1962).
8. K.ALDER und G.STEIN, Liebigs Ann. Chem. 485,211 (1931).
9. R.HUISGEN, H.J.STURM und H.WAGENHOFER, Z.Naturforsch. 17b,202 (1962).
10. J.G.MARTIN und R.K.HILL, Chem.Reviews 61,537 (1961).
11. H.STOCKMANN, J.org.Chemistry 26,2025 (1961).
12. A.T.BLOMQUIST und E.C.WINSLOW, ebenda 10,149 (1945).
13. K.ALDER und G.STEIN, Liebigs Ann. Chem. 504,216 (1933).
14. J.A.BERSON, Z.HAMLET und W.A.MUELLER, J.Amer.chem.Soc. 84,297 (1962).
15. R.R.FRASER, Canad. J. Chem. 40,78 (1962).
16. Literaturhinweise b. K.ALDER und W.ROTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 87,161 (1954).
17. H.R.SNYDER und D.P.HALLADA, J.Amer.chem.Soc. 74,5595 (1952).
18. A.C.COPE, E.CIGANEK und N.A.LE BEL, ebenda 81,2799 (1959).
19. K.ALDER, K.HEIMBACH und R.REUBKE, Ber.dtsch.chem.Ges. 91,1516 (1958).

20. D.C.ENGLAND, J.Amer.chem.Soc. 83,2205 (1961). Dem Autor sei auch an dieser Stelle für die Überlassung des Dienophils bestens gedankt.
21. J.SAUER, unveröffentlichte Arbeiten.
22. J.SAUER, D.LANG und A.MIELERT, Angew.Chem. 74,352 (1962).
23. O.ACHAMATOWICZ und A.ZAMOJSKI, Bull.acad.Polonski, Klasse III 5,927 (1957), CA 52,6333 d (1958).
24. R.B.WOODWARD, J.Amer.chem.Soc. 64,3058 (1942).
25. L.J.ANDREWS und R.M.KEEFER, ebenda 77,6284 (1955).
26. L.P.HAMMETT, "Physical Organic Chemistry" Mc Graw-Hill Book Company, New York 1940; H.H.JAFFE, Chem.Reviews 53,191(1953).
27. Eine ausgezeichnete Diskussion dieses Problems mit weiteren Lit. Hinweisen bietet Lit.lo.
28. A.WASSERMANN, J.chem.Soc. (London) 1935,828,1511; 1936,432; 1942,612.
29. E.A.BRAUDE, Experientia (Basel) 11,457 (1955).
30. J.SAUER, D.LANG und H.WIEST, Z.Naturforsch. 17b,206(1962).
31. W.E.TRUCE und R.J.Mc MANIMIE, J.Amer.chem.Soc.76,5745(1954); W.E.PARHAM und J.HEBERLING, ebenda 77,1175 (1955).
32. G.S.KRISHNAMURTHY und S.J.MILLER. ebenda 83,3961 (1961).
33. Herrn Professor E.BAYER und Dr.G.WAHL sei auch an dieser Stelle für die gaschromatographische Trennung gedankt.
34. H. und L.W.PICKETT, J.chem.Physics 7,439 (1939).
35. D.CRAIG, J.J.SHIPMAN und R.B.FOWLER, J.Amer.chem.Soc.83,2885 (1961).
36. Siehe bei K.ALDER, Experientia Supplementum II S.86, Birkhäuser-Verlag, Basel 1955, dort Lit. 34-36.
37. H.E.UNGNADE und E.T.Mc BEE, Chem.Reviews 58,249 (1958) B.C.ROBERTS, Chem.and Ind. 1958,110.
38. R.HUISGEN, "Kinetik und Mechanismus der 1.3 Dipolaren Addition" Angew.Chem.i. Druck.
39. K.L.WILLIAMSON, J.Amer.chem.Soc. 85,516 (1963).
40. R.C.COOKSON, E.CRUNDWELL und J.HUDEC, Chem.and Ind.1958,1003 R.C.COOKSON und E.CRUNDWELL, ebenda 1958,1004
41. R.RIEMSCHEIDER , Botyu-Kagaku, "Scientific Insect Control" 25,123 (1960).
42. D.LANG, Promotion 1963, Universität München.
43. R.W.TAFT in "Steric Effects in Organic Chemistry",herausgegeben von M.S.NEWMAN, John Wiley and Sons,Inc.,New York 1956.

44. Unveröffentlichte Versuche von G.SZEIMIES, München.
45. E.T.Mc BEE, W.R.DIVELEY und J.E.BURCH, J.Amer.chem.Soc. 77,
385 (1955).
46. P.YATES und P.EATON, Tetrahedron (London) 12,13 (1961);
s.a. C.F.H.ALLEN, Chem.Reviews 62,653 (1962).
47. J.S.MEEK und P.ARGABRIGHT, J.org.Chemistry 22,1708 (1957).
48. C.D.WEIS, ebenda 27,3514,3520 (1962).
49. R.PUMMERER, H.FIESSELMAN und O.MÜLLER, Liebigs Ann.Chem.
544,206 (1940).
50. C.W.SMITH, D.G.NORTON und S.A.BALLARD, J.Amer.chem.Soc. 73,
5267,5273 (1951).
51. G.OPITZ und I.LÖSCHMANN, Angew.Chem. 72,523 (1960).
52. L.HORNER und H.MERZ, Liebigs Ann.Chem. 570,89 (1950).
53. M.G.ROMANELLI und E.J.BECKER, J.org.Chemistry 27,662 (1962).
54. J.E.LEFFLER in " The Reactive Intermediates of Organic
Chemistry", Interscience Publishers, New York 1956.
55. A.STREITWIESER, Chem.Reviews 56,571 (1956).
56. J.G.KIRKWOOD, J.Chem.Phys. 2,351 (1934).
57. W.RUBIN, H.STEINER und A.WASSERMANN, J.chem.Soc. (London)
1949,3046.
58. S.WINSTEIN, A.H.FAINBERG und E.GRUNWALD, J.Amer.chem.Soc.
79,4146 (1961).
59. E.M.KOSOWER und J.A.SKORCZ, ebenda 82,2195 (1960).
60. K.DIMROTH, C.REICHARDT,T.SIEPMAN und F.BOHLMANN, Liebigs
Ann.Chem. 661,1 (1963).
61. J.F.BUNNETT und R.J.MORATH, J.Amer.chem.Soc. 77,5051 (1955).
62. M.J.S.DEWAR, Tetrahedron Letters (London) 4,16 (1959).
63. E.VOGEL, Angew.Chem. 74,829 (1962).
64. R.P.LUTZ und J.D.ROBERTS, J.Amer.chem.Soc. 83,2198 (1961).
65. D.CRAIG, ebenda 73,4889 (1962).
66. J.E.BALDWIN und J.D.ROBERTS, ebenda 85,115 (1963).
67. C.H.WALLING und J.PEISACH, ebenda 80,5819 (1958).
68. C.H.WALLING und D.D.TANNER, ebenda 85,612 (1963).
69. E.J.De WITT, C.T.LESTER und G.A.ROPP, ebenda 78,2101 (1956);
J.BENGHIAT und E.J.BECKER, J.org.Chemistry 23,885 (1958).
70. A.WEISSBERGER, "Technique of Organic Chemistry", Band VII,
Interscience Publishers, Inc., New York 1955.
71. G.W.SMITH, J.chem.Soc.(London) 1934,1744.

72. Herrn Prof. Dr. O.BAYER sei für die Überlassung dieser Chemikalie aufrichtig gedankt.
73. W.STUMPF, Chemie und Anwendungen des 1.4-Dioxans, Verlag Chemie, Weinheim 1956.
74. HOUBEN-WEYL, "Methoden der Organischen Chemie, Band I/2, S.830 Georg-Thieme-Verlag Stuttgart 1955.
75. H.L.SCHLÄFER und W.SCHAFFERNICHT, Angew.Chem. 72, 618 (1960).
76. L.W.PICKETT, E.PADDOCK und E.SACKTER, J.Amer.chem.Soc. 63, 1073 (1941).
77. J.S.NEWCOMMER und E.T.Mc BEE, ebenda 71, 946 (1949).
78. J.HINE, J.A.BROWN, L.H.ZALKOW, W.E.GARDNER und M.HINE, ebenda 77, 594 (1955).
79. L.F.FIESER, J.L.HARTWELL und J.E.JONES, Org.Syntheses, 20, 11.
80. NG.P.BUU-HOI und NG.HOAN, J.org.Chemistry 16, 874 (1951).
81. R.QUELET, Bull.Soc.chim.France, 7, 196 (1940).
82. A.KLAGES, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 3584 (1903).
83. J.B.CONANT und R.E.LUTZ, J.Amer.chem.Soc. 45, 1303 (1923).
84. E.P.KOHLER und R.G.LARSEN, ebenda 57, 1449 (1935).
85. Herrn Dr.SENNEWALD sei für die Überlassung der Chemikalie bestens gedankt.
86. E.A.ARDIS, S.J.AVERILL, H.GILBERT, F.F.MILLER, R.F.SCHMIDT, F.D.STEWART und H.L.TRUMBULL, J.Amer.chem.Soc. 72, 1305 (1950); W.P.TYLER, D.W.BEESING und S.J.AVERILL, Analytic.Chem. 26, 674 (1954).
87. C.L.DICKINSON, D.W.WILEY und B.C.Mc KUSICK, J.Amer.chem.Soc. 82, 6132 (1960).
88. D.A.BARR und J.B.ROSE, J.chem.Soc.(LONDON) 1954, 3766.
89. C.E.REHBERG und C.H.FISHER, J.Amer.chem.Soc. 66, 1203 (1944).
90. O.BAYER, Angew.Chem. 61, 229 (1949).
91. H.J.WATERMAN und W.J.De KOK, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 53, 1133 (1934).
92. R.W.STRASSBURG, R.A.GREGG und C.WALLING, J.Amer.chem.Soc. 69, 2141 (1947).
93. M.A.DOLLIVER, T.L.GRESHAM, G.B.KISTIAKOWSKY, E.A.SMITH und W.G.VAUGHAN, ebenda 60, 440 (1938).
94. G.B.BACHMANN und H.M.HELLMANN, ebenda 70, 1772 (1948).
95. G.WITTIG und G.HARBORTH, Ber.dtsch.chem.Ges. 77, 315 (1944).
96. A.MICHAEL, ebenda 28, 1629 (1895).
97. S.SUDGEN und H.WHITTAKER, J.chem.Soc.(London) 1925, 1868.

98. T.S.PATTERSON, A.HENDERSON und F.W.FAIRLIE, ebenda 1907,1838.
99. E.H.HUNTRESS, T.E.LESSLIE, J.BORNSTEIN, T.L.CAIRNS und M.J. HOGSED, Org.Syntheses 32,55.
100. F.ADICKES, J.prakt.Chem. 269,271 (1943).
101. L.P.KYRIDES, F.H.ALLEN und F.P.PINGERT, Org.Syntheses III,422.
102. R.E.LUTZ, F.H.ALLEN und F.P.PINGERT, ebenda III,248.
103. R.E.LUTZ und W.R.SMITHEY, J.org.Chemistry 16,51 (1951).
104. C.GRUNDMANN, Liebigs Ann.Chem. 536,29 (1938).
105. T.L.CAIRNS, R.A.CARBONI, D.D.COFFMAN, V.A.ENGELHARDT, P.E. HECKERT, E.L.LITTLE, E.G.Mc GEER, B.G.Mc KUSICK, W.J. MIDDLETON, R.M.SCRIBNER, C.W.THEOBALD und H.E.WINBERG, J.Amer.chem.Soc. 80,2775 (1958).
106. R.O.TAWNEY, R.H.SNYDER, C.E.BRYAN, R.P.CONGER, F.S.DOVELL, R.J.KELLY und C.H.STITELER, J.org.Chemistry 25,56 (1960).
107. A.PIUTTI und E.GIUSTINIANI, Gazz.chim.ital.26,431 (1896).
108. W.A. VAN DORP und P.M. VAN HAARST, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 19,311 (1900).
109. C.H.DE PUY und E.F.ZAWESKI, J.Amer.chem.Soc.81,4920(1959).
110. C.H.COLEMAN und H.F.JOHNSTONE, Org.Syntheses I,183.
111. L.M.JOSHEL und L.W.BUTZ, J.Amer.chem.Soc. 63,3350 (1941).
112. R.K.SUMMERBELL und L.N.BAUER, ebenda 57,2364 (1935).
113. K.ALDER und G.STEIN, Liebigs Ann. 514,197 (1934).
114. C.D.VER NOOY und C.S.RONDESTVEDT, J.Amer.chem.Soc.77,3583 (1955).
115. J.D.ROBERTS und B.R.TRUMBUL, ebenda 72,3116 (1950).
116. K.ALDER und G.STEIN, Liebigs Ann. Chem. 514, 1 (1934) s.a. Lit. 13.
117. W.J.MIDDLETON, R.E.HECKERT, E.E.LITTLE und C.G.KRESPAN, J.Amer.chem.Soc. 80,2783 (1958).
118. M.S.MORGAN, R.S.TIPSON, A.LOWY und W.E.BALDWIN, ebenda 66, 404 (1944).
119. C.F.CULBERSON und P.WILDER, J.org.Chemistry 25,1358 (1960).
120. S.C.HARVEY, J.Amer.chem.Soc.71,1121 (1949).
121. R.ADAMS und M.G.GOLD, ebenda 62,56 (1940).
122. W.ALBRECHT, Liebigs Ann.Chem.348,31 (1906).
123. G.O.SCHENCK, Ber.dtsch.chem.Ges.77b,741 (1944).
124. O.DIELS und K.ALDER, Liebigs Ann.Chem. 490,236 (1931).
125. J.W.DAWSON und W.J.CROXALL, C.A. 46,1587 (1952).
C.A.PERI, Gazz.chim.ital. 85,1118 (1955).

Lebenslauf

Am 10.4.1936 wurde ich als Sohn des Stellerrats Hubert Wiest und seiner Ehefrau Hilde, geb. Deller in München geboren. Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in München und Höchstädt trat ich in das Maximiliansgymnasium in München ein und beendete 1956 dort meine Schulausbildung mit der Reifeprüfung.

Im Herbst 1956 immatrikulierte ich mich an der Universität München für Chemie, wo ich im November 1958 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1960 das Diplomchemiker-Hauptexamen ablegte. Seit dieser Zeit war ich unter Anleitung von Herrn Dr. J. Sauer mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt. Am 1.10.1962 wurde ich mit der Stelle einer wissenschaftlichen Hilfskraft betraut.

